

N° D'ORDRE 2.181
SÉRIE A. — N° 1.312

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Pierre BRUN

PHARMACIEN-INGÉNIEUR CHIMISTE I. C. M.

LICENCIÉ ES-SCIENCES PHYSIQUES

ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

1^{re} THESE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES
MÉLANGES LIQUIDES HYDROALCOOLIQUES.

2^e THESE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

17 JUIN 1931

1931, devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN :: *Président.*

P. PASCAL
E. DARMOIS } *Examineurs.*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE MARI-LAVIT
1, Quai de Sauvages (Pont-de-Lattes)

1931

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
des
PROPRIÉTÉS DES MÉLANGES LIQUIDES
HYDROALCOOLIQUES



N° D'ORDRE 2.181
SÉRIE A. — N° 1.312

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Pierre BRUN

PHARMACIEN-INGÉNIEUR CHIMISTE I. C. M.

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

1^{re} THESE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES
MÉLANGES LIQUIDES HYDROALCOOLIQUES.

2^e THESE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1931, devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN : *Président.*

P. PASCAL
E. DARMOIS } *Examineurs.*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE MARI-LAVIT

1, Quai de Sauvages (Pont-de-Lattes)

1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen.....

Doyen honoraire..

Profes. honoraires

C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

M. MOLLIARD.

H. LE CHATELIER.

H. LEBESGUE.

A. FERNBACH.

A. LEDUC.

E. HÉROUARD.

Emile PICARD... Analyse supérieure et algèbre supérieure

E. GOURSAT.... Calcul différentiel et calcul intégral.

G. KENIGS.... Mécanique physique et expérimentale.

P. JANET..... Electrotechnique générale.

F. WALLERANT.. Minéralogie.

P. PAINLEVÉ.... Mécanique analytique et mécanique céleste.

M. CAULLERY... Zoologie (Evolution des êtres organisés).

Emile BOREL.... Calcul des probabilités et Physique mathématique.

H. ABRAHAM.... Physique.

M. MOLLIARD.... Physiologie végétale.

E. CARTAN..... Géométrie supérieure.

Gabr. BERTRAND. Chimie biologique.

Jean PERRIN.... Chimie physique.

L. LAPICQUE.... Physiologie générale.

M^{me} P. CURIE.. Physique générale et radioactivité.

G. URBAIN..... Chimie générale.

L. MARCHIS.... Aviation.

E. VESSIOT..... Théorie des fonctions et des transformations.

A. COTTON..... Physique générale.

J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.

Charles FABRY.. Physique.

R. LESPIEAU.... Théories chimiques.

P. PORTIER..... Physiologie comparée.

Charles PÉREZ.. Zoologie.

E. BLAISE..... Chimie organique.

P.-A. DANGEARD. Botanique.

Rémy PERRIER.. Zoologie (Enseignement P. C. N.).

Léon BERTRAND. Géologie structurale et géologie appliquées.

E. RABAUD..... Biologie expérimentale.

G. JULIA..... Mathématiques générales.

Paul MONTEL... Mécanique rationnelle.

V. AUGER..... Chimie appliquée.

P. WINTREBERT. Anatomie et histologie comparées.

O. DUBOIS..... Biologie maritime.

Eugène BLOCH.. Physique théorique et physique céleste.

A. MAILHE..... Etude des combustibles.

L. LUTAUD..... Géographie physique et géologie dynamique.

Henri VILLAT... Mécanique des fluides et applications.

Ch. JACOB..... Géologie.

P. PASCAL..... Chimie minérale.

Léon BRILLOUIN. Théories physiques.

E. ESCLANGON... Astronomie.

H. BÉRARD..... Mécanique expérimentale des fluides.

MAUGUIN. Minéralogie.

L. BLARINGHEM. Botanique.

E. PÉCHARD..... Chimie (Ens. P.C.N.)

A. GUILLET..... Physique.

M. GUICHARD... Chimie minérale.

A. MICHEL-LÉVY. Pétrographie.

A. DEREIMS..... Géologie.

A. DENJOY..... Calcul différ. et intég.

H. MOUTON..... Chimie physique.

A. DUFOUR..... Physique (P.C.N.).

L. DUNOYER..... Optique appliquée.

M. JAVILLIER... Chimie biologique.

ROBERT-LÉVY... Zoologie.

A. DEBIERRE... Radioactivité.

E. DARMOIS..... Physique.

G. BRUHAT..... Physique.

A. GUILLIERMOND. Botanique (P.C.N.).

F. PICARD..... Zoologie.

L. JOLEAUD..... Paléontologie.

M. FRÉCHET..... Calcul d. prob. m.

M^{me} RAMART-LUCAS. Chimie organique.

BÉGHIN..... Méc. théor. d. flu.

FOCH..... Méc. exp. d. flu.

PAUTHENIER... Physique (P.C.N.).

VILLEY..... Mécanique physique.

DE BROGLIE.... Théories physiques.

LABROUSTE... Physique du Globe.

FREUNDLER... Chimie (P.C.N.).

PRENANT..... Zoologie.

P. JOB..... Chimie générale.

CHRÉTIEN..... Optique appliquée.

Secrétaire..... A. PACAUD.



A MON PERE (*in Memoriam*)

A MA MERE

A MA FEMME

A TOUS MES MAÎTRES
DES UNIVERSITÉS DE RENNES ET DE MONTPELLIER

ET EN PARTICULIER

A MONSIEUR LE DOYEN GODECHOT

ET

A MONSIEUR GAY

A MONSIEUR LE PROFESSEUR P. LANGEVIN

A MON JURY DE THESE

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES MÉLANGES HYDROALCOOLIQUES

INTRODUCTION

I. PLAN DE NOTRE TRAVAIL. — Tout le monde sait que les hydrates de carbone par fermentation, ne se transforment pas intégralement en alcool éthylique : 100 gr. de glucose, théoriquement, devraient donner 51 gr. d'alcool, mais, en fait, on n'en obtient que 49 gr., la différence étant constituée par des composés divers, glycérine, acide succinique et alcools dits supérieurs. En particulier, les alcools industriels, obtenus par fermentation des pommes de terre et des céréales, renferment tous un liquide huileux et mal odorant, qui reste à la distillation dans les produits de queue, et qui est connu sous le nom d'huile de pommes de terre, ou, en Allemagne, de *füsel-öl*. Ces huiles sont des liquides complexes, mais dont les trois éléments fondamentaux sont l'eau, l'alcool iso-amylque, l'alcool éthylique, auxquels s'ajoutent par petites quantités d'autres éléments. Comment peut-on opérer la séparation des éléments constitutifs des huiles de füsels ? La première idée qui devait venir aux industriels était de les soumettre à la distillation fractionnée ; ils aboutirent à un échec, car les

huiles de füsels n'ont pas de point d'ébullition fixe, et les vapeurs sont constituées par des mélanges où dominent l'un ou l'autre des trois constituants, et non par un corps pur. On fit appel aux procédés de décantation : on dilue, industriellement, un volume d'huile dans cinq à dix volumes d'eau, ce qui a pour effet de séparer le mélange en deux phases liquides. Pour faciliter cette séparation, on ajoute même, non pas de l'eau pure, mais de l'eau chargée de sel marin, ce qui diminue considérablement la miscibilité des deux phases. On obtient ainsi une couche inférieure contenant de l'eau salée, de l'alcool éthylique et un peu d'alcool iso-amylque, et une couche supérieure, renfermant de 80 à 90 % d'alcool iso-amylque, le reste étant formé par de l'eau et de l'alcool éthylique.

L'étude complète de ce système quaternaire a été faite par M. Fontein (1).

Quel est en fin de compte, le résultat de cette opération : c'est que l'on obtient un alcool amylique souillé d'eau et d'alcool éthylique, qu'il faut rectifier tant bien que mal. Quant à l'alcool éthylique, il est dilué dans une grande masse d'eau, d'où l'on doit le séparer par distillation, masse d'eau qui élève d'autant le prix de l'opération.

Nous nous sommes demandés s'il ne serait pas possible, par une distillation convenablement conduite, d'obtenir, directement, à partir d'une huile de composition connue, sinon un corps absolument pur, du moins un mélange qu'il soit facile de décomposer.

On a assez peu étudié, jusqu'ici, la distillation des mélanges ternaires hétérogènes. La théorie de cette étude a été faite cependant, et depuis longtemps déjà, par M. Schreinemakers (*Arch. Néerl.*, série III, 4. 270. 1901) et quelques physiciens de son école, tels que Buchner et Roseboom (*Equilibre des mélanges hétérogènes*). Plus récem-

(1) FONTEIN, *Zeits für Phys. Chem.*, 72, 212, 1910.

ment, M. Barbaudy, dans un travail sur les mélanges alcoo-
liques, a donné un modèle de la méthode à suivre.

Suivant l'exemple de cet auteur, nous nous sommes pro-
posés d'étudier l'ébullition d'un certain nombre de mélan-
ges d'eau et d'alcool éthylique, soit seuls, soit additionnés
de proportions variables d'alcool amylique industriel.
Nous admettons ainsi avoir constitué approximativement
des mélanges assimilables aux huiles de fûsels. Ensuite,
nous avons décidé de soumettre ces mêmes mélanges syn-
thétiques à la distillation fractionnée en opérant des pré-
lèvements dans la vapeur en équilibre, à l'ébullition, avec
chacun d'eux, de condenser et d'analyser ces vapeurs, pour
pouvoir établir les diagrammes de distillation de notre
système.

Pour analyser les condensats, aussi bien que les liquides
résiduels de l'alambic, il nous fallait avant tout étudier à
fond les propriétés physiques des mélanges hydroalcool-
iques, pour pouvoir construire des diagrammes des varia-
tions de ces propriétés en fonctions des compositions. Par
la suite, en présence d'un mélange inconnu, la détermi-
nation de ses constantes, jointe à la connaissance de ces dia-
grammes, pourrait sans doute nous permettre d'en déter-
miner la composition.

Nous avons choisi comme propriétés de référence, la
densité, la réfringence spécifique, la tension superficielle
et le pouvoir diélectrique. Nous avons opéré, comparative-
ment, sur des mélanges d'eau et d'alcool éthylique avec
un alcool miscible, comme le propanol, peu miscible,
comme le butanol, ou à peine miscible, comme l'alcool
amylique industriel.

Pour représenter les variations des propriétés, de nos
mélanges ternaires, nous avons adopté la représentation
triangulaire classique, imaginée par Gibbs, et dont nous
résumerons le principe en quelques lignes.

Les concentrations des trois constituants sont évaluées en grammes pour cent. Chaque sommet (*fig. 1*) correspond à un des trois constituants pur, A, B ou C ; sur chaque côté du triangle est figuré le mélange de deux constituants,

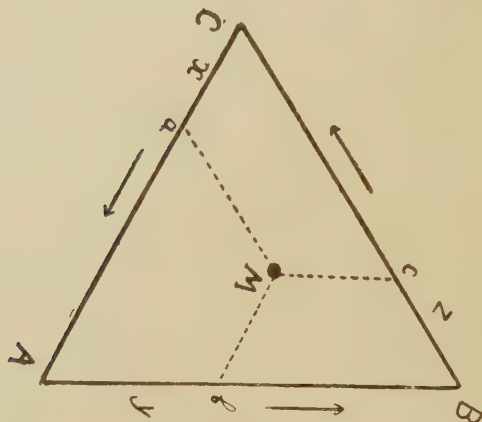


FIG. 1

AB, AC ou BC. Pour représenter un mélange de trois éléments, le point figuratif sera défini de la manière suivante :

Soient x , y et z , les concentrations des trois constituants, on porte :

sur CA, à partir de C, une longueur Ca, proportionnelle à x

sur AB » A » Ab » à y

sur BC » B » Bc » à z

puis on mène par a la parallèle aM à BC ; par b , la parallèle bM à CA, et par c la parallèle cM à AB.

Ces trois droites se coupent au point M, qui est la projection sur le plan des compositions, du point figuratif de

la phase représentée. On sait que l'on a, géométriquement, la relation ;

$$Ca + Ab + Bc = \text{Côté du triangle}$$

autrement dit: $x + y + z = 100$ grammes, ou moléculaires grammes.

Soit à représenter, par exemple, les variations de densité de nos mélanges en fonction des concentrations des trois constituants. Au point M, nous élevons une droite perpendiculaire au plan du triangle, et sur cette droite nous portons une longueur MP, proportionnelle à la densité du mélange considéré : le point P sera le point figuratif du mélange étudié. Si, en tous points du triangle, nous élevons les perpendiculaires correspondantes, le lieu de toutes leurs extrémités, dans l'espace, sera une surface représentative de la densité du système étudié. Les sections de cette nappe par des plans parallèles au plan du triangle sont, toutes conditions restant égales, les courbes d'iso-densité du système.

Tel est le plan que nous nous sommes proposés de suivre pour notre travail, mais en même temps, comme nous avons affaire à des mélanges non miscibles, nous avons été conduits, avant toute détermination de nos constantes physiques, à étudier les conditions d'équilibre des constituants de ces mélanges, autrement dit, la miscibilité des liquides.

II. ETUDES DES MÉLANGES LIQUIDES EN GÉNÉRAL. — Autant l'état gazeux est bien étudié par les physiciens, autant l'état liquide l'a été peu. On admet bien que les liquides peuvent être rangés en « normaux » et « anormaux », suivant qu'ils obéissent, ou non, ou semblent obéir, à quelques règles empiriques, mais le grand nombre des liquides anormaux nous prouve bien que les lois véritables n'ont pas été établies. De nombreux chercheurs se sont attachés, cependant, soit à l'étude des liquides purs, bien difficile

déjà, soit aux mélanges, encore plus complexes, du fait des actions réciproques possibles.

Cependant, les auteurs préfèrent étudier les mélanges plutôt que des liquides purs, à cause précisément de ces actions réciproques et des propriétés spéciales des corps à l'état de dissolution. Van t'Hoff a montré, en effet, que la matière dissoute obéit aux mêmes lois osmotiques qu'à l'état gazeux (lois qui sont bien vérifiées dans le cas des solutions diluées mais non des solutions concentrées) : comme pour les gaz comprimés, on est donc tenté d'admettre que si, pour les concentrations élevées, les lois simples ne sont plus suivies, cela tient à la diminution de la distance moléculaire et à l'augmentation du champ d'attraction. On a donc étendu les lois des gaz aux mélanges liquides.

Nous rappellerons en deux mots quelques propriétés des mélanges liquides qui nous serviront pour notre étude.

Nous savons que les propriétés physiques du mélange de deux liquides (mélange effectué sans aucune réaction chimique) ne s'obtiennent pas toujours par la règle simple des mélanges. Certains auteurs ont tenté d'expliquer cette irrégularité par l'hypothèse de la formation de composés entre les molécules liquides, de la variation de l'état d'aggrégation des molécules liquides, ou même de ces deux causes simultanément.

Cette hypothèse semble avoir été démontrée dans quelques cas.

Dans la benzine, par exemple, les acides organiques forment des molécules doubles ; dans l'éther acétique, dans l'acétate d'éthyle, ces acides ont leur poids moléculaire normal ; dans l'eau, leur poids moléculaire est plus faible, ce qui indique qu'ils sont un peu dissociés. Les mêmes constatations ont été faites pour les amides en solution dans l'eau. Cependant, les travaux faits jusqu'à ce jour ne sont pas assez nombreux pour nous permettre d'établir

les conditions qui fixent l'état d'association ou de dissociation des corps en solution. Tout ce que nous pouvons dire pour l'instant, c'est que la croyance, tacitement admise par de nombreux chimistes, que les écarts par rapport à la règle des mélanges indiquent une réaction chimique, n'est nullement justifiée. Ainsi que le remarque Dawson, « il est sans fondement d'admettre que l'application de la loi simple des mélanges caractérise des systèmes exempts de combinaisons chimiques et de dissociations moléculaires ».

Si nous appliquons aux mélanges liquides la théorie cinétique des fluides, nous admettrons que l'élévation de la température, qui augmente l'agitation des molécules, doit faciliter le mélange de deux liquides. Nous verrons, au cours de notre étude, que certains mélanges liquides se font avec une diminution de volumes : suivant la théorie cinétique, ces mélanges doivent être exothermiques. Sur un graphique, en coordonnées rectangulaires, on peut représenter par une courbe la variation de la solubilité en fonction de la température. En général, cette courbe est régulière et lorsqu'elle présente des variations brusques, on en conclut à l'apparition, dans la solution, d'un composé défini nouveau, résultant d'une réaction entre les liquides, mais sans que l'on puisse donner, avec certitude, une formule à chacun de ces composés hypothétiques.

Van t'Hoff, nous l'avons dit, a démontré par l'étude des solutions iso-osmotiques, qu'une dissolution peut être considérée comme le résultat de la condensation d'une substance dans le dissolvant, de la même manière qu'un gaz isolé dans une enceinte close se condense par refroidissement ou compression. Lorsqu'un gaz se condense ainsi, un moment vient où un liquide apparaît, et le système se sépare en deux phases : liquide, gaz. De même, dans une dissolution d'un liquide au sein d'un autre liquide, non

totalelement miscible au premier, lorsque la concentration augmente, un moment vient où la solution se sépare en deux couches, en deux phases : liquide/liquide. Dans chaque couche, la matière dissoute se comporte comme un gaz à l'intérieur d'un autre gaz.

Plus généralement, on admet que, dans chaque phase, l'élément dominant est le solvant, et le moins important le corps dissous. Par exemple, soit un mélange phénol/eau, séparé en deux couches ; on admet que l'une des couches est une solution de phénol dans l'eau, et l'autre une solution d'eau dans le phénol. Considérons cependant les choses d'un peu plus près. Pour cela, portons sur un graphique en coordonnées rectangulaires, en abscisse les concentrations des deux liquides, et en ordonnées leurs ten-

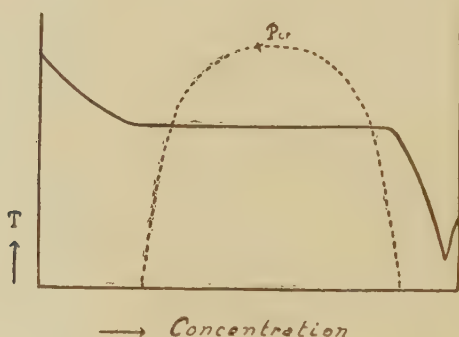


FIG. 2

sions de vapeur, ou toute autre propriété : nous constatons que la courbe représentative de cette fonction est coupée par le domaine de miscibilité, que nous représentons en pointillé ; à l'extérieur, le système est partout homogène et à l'intérieur il est partout séparé en deux phases. Or, si nous étudions la courbe de congélation de

notre système eau/phénol, nous constatons que les deux solutions sont situées du même côté du point eutectique : elles sont donc toutes les deux des solutions dans le même solvant. Cette observation, et d'autres considérations, ont conduit Antonov (1) à admettre que, dans la phase supérieure, le corps dissous se comporterait comme un gaz, à l'intérieur d'un liquide, et dans la phase inférieure comme un liquide dans un liquide.

Nous avons dit que les mélanges liquides avaient été assimilés à des mélanges de gaz. Par généralisation, les notions d'Etat critique et de Continuité des états, établis d'abord pour le gaz, ont été étendues à tous les systèmes constitués par un corps pur, ou un mélange de corps purs en nombre quelconque, séparés initialement en deux phases, lorsque, par une variation convenable des conditions qui définissent le système, les deux phases finissent par n'en plus former qu'une, par être identiques en tous les points.

Par cette définition très générale, nous voyons que la notions d'Etat critique et de Continuité des états, établis de deux liquides non miscibles, mais qui le deviennent quand on fait varier les conditions du système.

Partant de ces notions, nous dirons que la température critique de miscibilité de deux liquides est celle où les deux phases qui se mélangent sont identiques en tous points. Cette température, du reste, peut être un maximum aussi bien qu'un minimum.

Quand deux phases liquides tendent vers l'état critique, il y a continuité entre les deux phases, c'est-à-dire que leurs propriétés doivent devenir semblables. Au contraire, loin de l'état critique, quand on passe d'une phase à l'autre, une propriété subit une variation brusque : le passage est discontinu.

(1) ANTONOW, *Phil. Mag.*, mai 1926-mars 1927.

Une exposition un peu plus mathématique du principe de continuité a été formulée récemment par M. Gay, en se fondant sur la notion de variance.

Nous savons, en effet, que l'on peut appliquer aux systèmes qui sont au voisinage de l'état critique, la règle de Gibbs, pour connaître leur variance. Soit un système formé de C constituant, divisés en φ phases dont deux au moins sont fluides. Nous savons que sa variance est

$$V = C + 2 - \varphi$$

Cette formule signifie que l'état de chacune des phases de ce système sera entièrement déterminé si nous nous donnons la valeur de V des grandeurs qui définissent ces différents états, c'est-à-dire de V des grandeurs qui mesurent les propriétés particulières ou communes de ces phases. Nous devons remarquer que ces V grandeurs peuvent être choisies arbitrairement parmi l'ensemble des grandeurs qui définissent le système. Par exemple, nous pouvons choisir V grandeurs parmi celles qui mesurent des propriétés communes à toutes les phases (comme la température), ou bien parmi les propriétés communes à deux phases seulement (comme la tension superficielle à la limite de séparation des deux phases). Il est bien entendu que nous ne devons pas considérer une propriété particulière à une seule des deux phases, ou à un groupe de phases dont ferait partie une seule des deux phases considérées.

Nous avons dit que M. Gay a donné une exposition, et non une démonstration, car le Principe de la Continuité ne peut se démontrer mathématiquement : il ne peut être vérifié que par l'expérience. Nous ne pouvons reprendre ici tout le raisonnement de M. Gay. Nous dirons seulement qu'il peut se résumer dans l'énoncé général suivant : « Toutes les fois que les conditions d'équilibre imposées à un système varient de façon telle que ce système passe

par un état critique par rapport à deux phases, rien ne nous avertit que le nombre des phases a changé, si nos mesures ne portent pas sur des propriétés dans lesquelles intervient une seule de ces deux phases. En conséquence, nous ne devons pas prendre comme propriété de référence, par exemple, la tension superficielle entre une des deux phases qui vont se confondre et une autre phase: ce ne serait plus une propriété commune du bloc considéré.

III. ETUDES ANTÉRIEURES SUR LA MISCIBILITÉ DES LIQUIDES.
— Nous citerons seulement, parmi les travaux qui ont été publiés sur les liquides, ceux qui ont quelques rapports avec l'étude que nous avons entreprise.

MM. Duclaux (*Ann. Chim. Phys.*, 5, 7, 1876) et Alexiew (*Ann.*, 28, 315, 1866) ont étudié la miscibilité des mélanges d'eau et d'éther ; Nernst (*Zeits. für Phys. Chem.*, 6, 19, 1890), les mélanges d'eau et de sulfure de carbone ; Rothmund (*Zeits für Phys. Chem.*, 24, 1898), les mélanges de sulfure de carbone et alcool méthylique; Schreinemakers (*Zeits für Phys. Chm.*, 27, 1898), mélanges eau, alcool éthylique, nitrile succinique; Fontein (*Zeits für Phys. Chem.*, 73, 1910), mélanges eau, éthanol, pentanol. Nous citerons encore les travaux de Holmes (*B. Chem. Soc.*, 113, 263, 1918), de A. Holt (*B. Chem. Soc.*, 105, 63, 1914), qui ont mesuré les densités, volumes moléculaires, chaleurs spécifiques et moléculaires, chaleurs de mélanges de divers liquides. Bramley a étudié les propriétés physiques (viscosités, densités, etc.) d'un grand nombre de liquides binaires, principalement de phénole et de bases organiques (*Trans. Chem. Soc.*, 169, 1916, 421). Hartnung, lui, étudia les systèmes nitrobenzène, éther, aniline; éther, aniline, alcool méthylique; aniline tétrachlorure de carbone. (*Trans. Farad. Soc.*, 12, 66, 1917.)

Nous ne devons pas oublier les travaux de Konovaloff (*Journ. Soc. Chim. Phys.*, 34, 738) et Antonov (*Phil. Mag.*,

1926-1927, etc., *Bull. Soc. Chim.*, XIII, 163, 1928), sur les tensions de vapeur et les tensions superficielles des mélanges liquides. Meldrum et Turner, par la méthode du point d'ébullition, ont étudié l'état moléculaire des amines en solution dans l'eau et démontré leur polymérisation (*An. Chem. Jour.*, 32, 329, 1904). De même, Jones et Getman, par l'étude de la congélation des solutions aqueuses des acides acétique, succinique et oxalique, ont démontré la formation des molécules complexes dans ces solutions (*Trans. Chem. Soc.*, 99, 685, 1911).

Enfin, un élève de M. Gay, M. Perrakis, a montré l'influence du voisinage de l'état critique sur un certain nombre de propriétés de quelques mélanges binaires. (Thèse, Paris, série A, 1925).

A la suite des théories de M. Gay et des vérifications de M. Perrakis, nous nous sommes proposés, incidemment, au cours de notre étude, de généraliser la notion de la Continuité de l'Etat critique et de l'étendre au cas des mélanges de deux liquides avec un tiers solvant, de voir si cette notion s'étend toujours au cas de deux phases renfermant plusieurs composants. Nos mélanges liquides se prêtent aussi bien que possible à une telle étude, car ils sont constitués de liquides neutres, ne réagissant pas, chimiquement, les uns sur les autres, et dont les propriétés chimiques et la composition sont aussi voisines que possible.

Comment vérifierons-nous cette continuité ?

Dans le cas des systèmes binaires, la courbe plane qui représente les variations d'une propriété considérée, présente, au voisinage du point critique, une portion rectiligne. Par extension dans l'espace, la nappe figurative présentera une zone sensiblement plane, engendrée par cette portion rectiligne, si le principe de continuité se vérifie : c'est ce que nous avons voulu démontrer.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I. — ETUDE GÉNÉRALE DE LA MISCIBILITÉ DES
MÉLANGES HYDRO-ALCOOLIQUES.

CHAPITRE II. — ETUDE DE LA RÉFRINGENCE SPÉCIFIQUE ET
DES VARIATIONS DE VOLUME DES MÉLAN-
GES HYDRO-ALCOOLIQUES.

CHAPITRE III. — ETUDE DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES ET
DES TENSIONS SUPERFICIELLES DES
SOLUTIONS HYDRO-ALCOOLIQUES.

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DE LA MISCIBILITÉ DES MELANGES HYDROALCOOLIQUES

Comme nous l'avons indiqué dans les pages précédentes, nous avons voulu connaître complètement les conditions de miscibilité des divers constituants de nos mélanges.

A. — LIQUIDES ETUDIES

Les produits que nous avons utilisés au cours de nos recherches sont les suivants :

1. L'EAU. — Nous avons toujours distillé l'eau qui nous servait à préparer nos solutions, en présence de sulfate d'alumine, en rejetant les premières portions qui distillaient et en laissant dans la cornue un quart de l'eau mise en œuvre. Nous avons vérifié si le distillat ne donnait plus de réactions avec les réactifs usuels. Pour les mesures des propriétés électriques des solutions, ces précautions se sont montrées insuffisantes: il ne nous fut pas possible d'obtenir par cette technique de l'eau qui ne fût pas un peu conductrice.

Dans ce cas, nous avons dû distiller notre eau une deuxième fois, dans un ballon en verre de Pyrex, muni d'un réfrigérant en argent, et conserver nos solutions, soit dans du verre de Pyrex, soit dans des ampoules en verre d'Iéna, de réaction parfaitement neutre ; nous avons pu obtenir ainsi de l'eau sensiblement non conductrice.

2. ALCOOL ÉTHYLIQUE. — Nous avons utilisé de l'alcool éthylique du Service des Poudres, à 99° environ. Nous l'avons laissé sur la baryte anhydre pendant huit à dix jours, puis nous l'avons distillé en recueillant les portions qui passaient à la distillation entre 78° et 79°. L'alcool ainsi obtenu, mis en contact de sulfate de cuivre anhydre, ne donnait aucune coloration et ne précipitait plus l'alcoolat de baryte.

Cet alcool, traité par l'azotate d'argent à chaud, ne donnait aucune coloration indiquant la présence des aldéhydes ; chauffé avec le permanganate de potasse, il ne donnait aucun changement de coloration indiquant la présence d'acétone. Le produit de distillation, en présence d'acide sulfurique à froid, ne donnait aucune coloration indiquant la présence d'alcools supérieurs.

Enfin, les constantes physiques du produit de distillation étaient les suivantes :

Densité à 0° = 0,8090

» à 20° = 0,79188

indice de réfraction, par rapport à la raie D et à 20° :

$$N \frac{20}{D} = 1,3614$$

3. L'ALCOOL PROPYLIQUE. — Nous avons étudié l'alcool propylique normal, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$ de la Maison Poulenc.

Nous l'avons purifié par contact avec la baryte, puis distillation, en séparant les portions qui passaient à 96°-97°. L'alcool anhydre ainsi obtenu présentait les caractéristiques suivantes :

Densité à 0° = 0,8203

» à 20° = 0,8029

Indice de réfraction : $N_{\frac{20}{D}} = 1,3848$.

4. L'ALCOOL BUTYLIQUE. — La miscibilité de l'alcool butylique normal a été étudiée déjà par M. Drouillon. L'alcool butylique secondaire et l'alcool butylique tertiaire ont été étudiés par d'autres auteurs, mais comme ce ne sont pas des alcools primaires, ils s'écartent notablement des alcools que nous étudions; nous les négligerons donc.

Nous avons choisi l'alcool iso-butylique de fermentation, ou isopropylcarbinol, ou hydroxyméthylpropane :



Nous l'avons purifié de la même manière.

Ses constantes étaient :

Température d'ébullition : 107°-108° sous 760 mm.

Densité à 0° = 0,8181.

» à 20° = 0,8040.

Indice de réfraction : $N_{\frac{20}{D}} = 1,3940$.

5. L'ALCOOL AMYLIQUE. — L'industrie livre sous le nom d'alcool amylique le produit séparé, à la fin de la rectification des alcools de grains ou de pommes de terre, dans les plateaux inférieurs des colonnes à rectification. Après une rectification grossière, on obtient un liquide plus ou moins huileux, qui distille entre 129° et 132°.

Ce liquide est un mélange contenant environ 85 % d'alcool iso-amylique méthyl. 3, butanol 1), avec 15 % d'alcool amylique actif (méthyl. 2, butanol 1), qui est lévogyre. Le pouvoir rotatoire de la portion active étant $5^{\circ}90$, en prenant le pouvoir rotatoire du produit industriel (α),

une simple règle de trois $\left[\frac{\alpha}{5,90} \times 100 \right]$ nous donne le pourcentage d'alcool amylique dans le mélange. En pratique, on ne tente pas de les séparer, mais on se contente de déshydrater soigneusement le produit industriel, puis de le distiller avec une colonne de Vigreux, en séparant les portions qui passent entre 130° et 131° , sous la pression de 760 mm. C'est la marche suivie par M. Fontein et c'est celle que nous avons adoptée. Le produit utilisé par cet auteur avait, à 15° , la densité 0,8140. Notre produit possédait les constantes :

Densité à 0° = 0,8264

» à 20° = 0,8121

Indice de réfraction : $N_D^{20} = 1,4068$

Tels sont les cinq liquides que nous avons utilisés au cours de nos recherches.

B. — ETUDE DE LA MISCIBILITE

DES ALCOOLS SUPERIEURS

Avant d'entreprendre l'étude de la miscibilité de l'alcool isobutylique, nous avons voulu nous assurer que l'alcool propylique normal était bien réellement miscible à l'eau en toutes proportions et à toutes températures.

Nous avons donc fait un certain nombre de mélanges d'eau et de propanol, que nous avons portés à des températures de plus en plus basses, sans obtenir de sépara-

tion ni de trouble dans nos mélanges. Dans la dissolution de neige carbonique dans l'acétone, nous avons observé seulement que nos liquides prennent une consistance sirupeuse, mais sans perdre leur limpidité. Nous

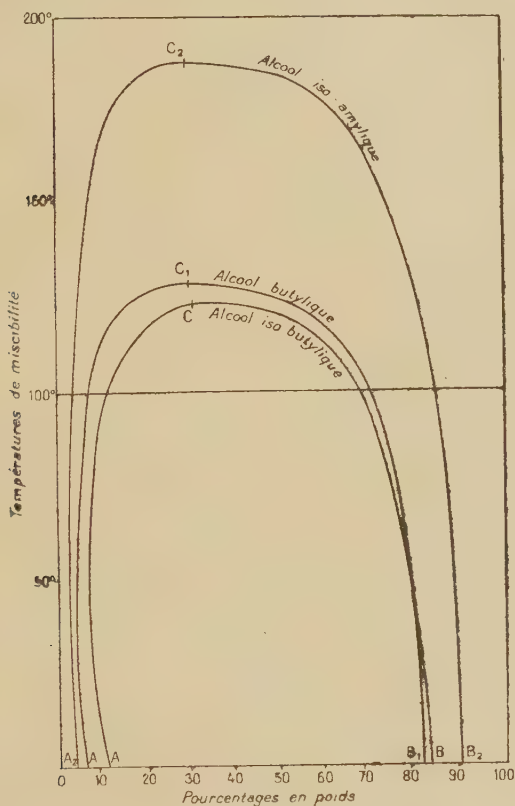


FIG. 3

verrons cependant plus loin que, théoriquement, à température suffisamment basse, une séparation devrait se produire.

Pour l'alcool butylique normal et l'alcool iso-amylique, nous nous sommes servis des miscibilités données par MM. Drouillon et Fontein. Pour l'alcool iso-butylique, nous avons commencé par déterminer sa miscibilité en

fonction de la température et des concentrations en alcool éthylique, puis la miscibilité critique correspondant à une température donnée.

Nous avons suivi, pour ces déterminations, la méthode classique qui a été indiquée sous le nom de méthode synthétique par M. Alexeieff, pour les mélanges binaires, puis mise au point par M. Schreinemakers (1), pour les mélanges ternaires. Elle consiste à préparer des mélanges de composition variable, dont on fait varier la température, et l'on note la température à laquelle un trouble commence d'apparaître.

La méthode est tellement classique que nous n'insisterons pas sur les détails techniques. Nous signalerons seulement que nous avons employé pour enfermer nos mélanges des ampoules en verre d'éna pour avoir le maximum de résistance à l'explosion.

Nous avons étudié d'abord des mélanges binaires d'eau et d'alcool iso-butylique, puis des mélanges ternaires d'alcool iso-butylique avec des solutions aqueuses contenant, en poids, 2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 12,5, 15,0, 20,0, 25,0 et 30,0 % d'alcool éthylique.

Nous ne donnerons pas ici tous les nombres que nous avons obtenus, mais simplement les courbes construites avec ces nombres.

C. — ETUDE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons représenté ces résultats dans les graphiques ci-joints. Dans le graphique 3, nous avons porté en abscisse les teneurs en alcool isobutylique % dans le mélange eau/alc. isobutylique, et en ordonnées les températures de miscibilité de chaque mélange. Nous obtenons ainsi la courbe de miscibilité.

(1) SCHREINEMAKERS, *Zeits Für Phys. Chem.*, 27, 1898.

Si nous superposons sur le même graphique les courbes obtenues par MM. Fontein et Drouillon pour le butanol normal et l'alcool isoamylique, nous observons que la courbe de miscibilité de l'alcool amylique est toute entière extérieure aux deux autres. Les courbes des deux alcools butyliques ne coïncident pas l'une avec l'autre : le point A est plus élevé pour l'alcool normal (8 % au lieu de 12,5 %) : d'autre part, la branche A_1C_1 de l'alcool normal est entièrement à gauche de la branche AC de son isomère : l'alcool normal est moins soluble dans l'eau que l'isomère. Au contraire, les branches BC et B_1C_1 se coupent à température relativement basse (50°) : à basse température, l'eau est plus soluble dans l'alcool normal que dans l'isomère.

L'étude des branches AC, A_1C_1 , A_2C_2 , nous permet de constater une inflexion de plus en plus accentuée en passant de l'alcool amylique à l'alcool butylique normal et à son isomère. Nous avons donc été amenés à penser que, peut-être, la branche AC, à une température suffisamment basse, pourrait se raccorder avec la branche BC. La courbe de miscibilité de l'alcool isobutylique se présenterait donc sous l'aspect d'une courbe fermée.

Nous n'avons pu confirmer cette hypothèse : en effet, lorsque la température du mélange approche de 10°, l'alcool devient visqueux et donne, par agitation avec l'eau, une émulsion, et il est impossible d'observer soit une solution limpide, soit une séparation nette des deux couches.

Sur le graphique 4, nous avons représenté les courbes de solubilité de l'alcool isobutylique, non seulement dans l'eau, mais dans les différents mélanges eau/alcool éthylique. En ordonnées, nous avons porté les températures de mélange, et en abscisse les quantités en poids d'alcool isobutylique, pour cent, dans le mélange. Nous obtenons

ainsi dix courbes correspondant aux dix séries de mélanges étudiés.

Sur le graphique 4, menons une parallèle à l'axe des concentrations, c'est-à-dire une isotherme. Cette droite

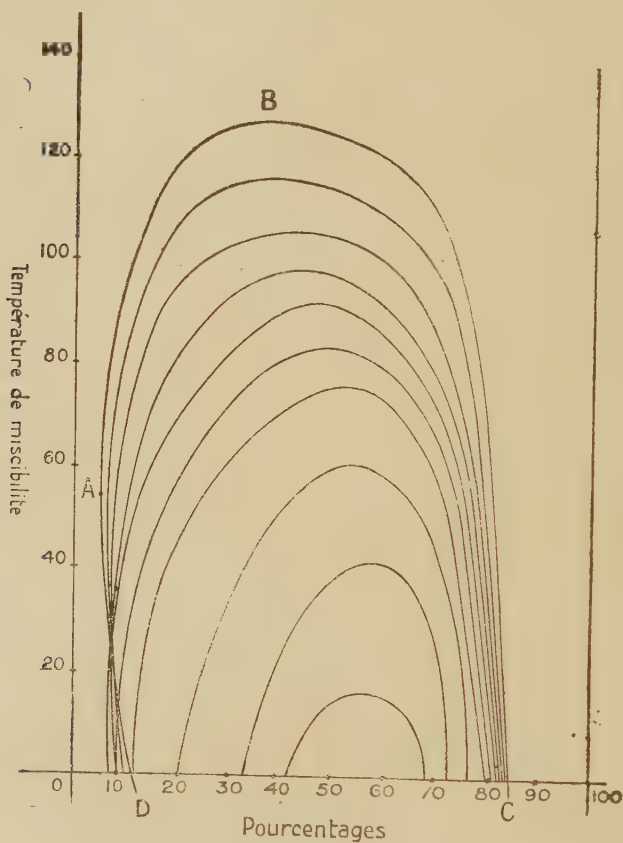


FIG. 4

coupera la courbe I en deux points qui correspondent à deux solutions conjuguées du système binaire. Pour l'isotherme passant au point B, à 123°5, ces deux points coïncident : B représente le point critique de miscibilité du système binaire eau/alcool isobutylique ; la température correspondante est la température critique et la

composition du liquide en B est la composition critique. La composition critique correspond à une teneur de 37,8 % d'alcool isobutylique, dans l'eau.

Après avoir ainsi étudié, expérimentalement, les variations des températures de miscibilité du mélange ternaire eau/alcool éthylique/alcool isobutylique, en fonction des concentrations, et les avoir représentées en coordonnées cartésiennes, avant de passer à la deuxième partie de nos recherches, nous avons dû déterminer la composition des mélanges qui sont en équilibre à une température donnée. Nous avons représenté les compositions de ces mélanges à l'aide des graphiques triangulaires.

Nous avons étudié le principe de ces graphiques dans l'introduction, nous n'y reviendrons pas et nous ajouterons seulement la notion suivante : le point représentatif d'un mélange ternaire est situé au centre de gravité qu'aurait un système de trois masses placées aux trois sommets, et respectivement égales aux teneurs centésimales de ces trois constituants.

Dans le graphique ci-joint (*fig. 5*), nous avons construit quatre courbes isothermes, à 0°, à 40°, à 80° et à 120°. Tout point représentatif situé dans la zone comprise entre une isotherme et le côté AC correspond à un mélange séparé, à la température de cette isotherme, en deux phases liquides. Inversement, tout point situé en dehors de cette zone correspond à un mélange homogène, à la température de l'isotherme considérée.

Sur un triangle (*fig. 6*), nous avons représenté ensuite les isothermes correspondant à 0°, 80°, 120°. Puis, du sommet B (alcool éthylique pur), nous avons mené une droite B_x qui aboutit au point α , représentatif à 0° de la solution aqueuse saturée d'alcool isobutylique. Lors-

que nous nous déplaçons de vers B, nous traversons d'abord la zone de séparation en deux couches liquides, puis, au point , nous coupons l'isotherme et nous pénétrons dans la zone d'homogénéité. Menons de même les droites B_{β} et B_{γ} ; nous constatons qu'elles sont entièrement dans la zone de miscibilité. La conclusion que nous pouvons tirer de ces observations, aux tempé-
ratu-

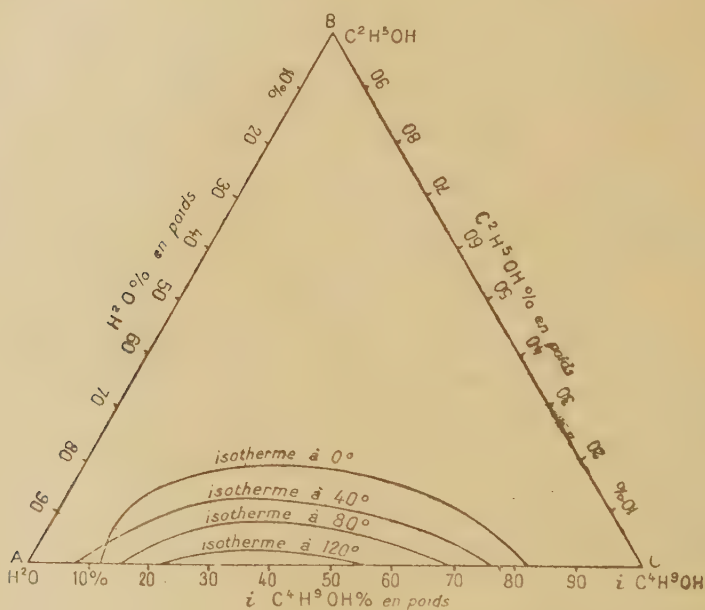


FIG. 5

res de l'expérience, est la suivante : si, à 0°, nous prenons une solution saturée homogène d'alcool isobutylique dans l'eau, par addition d'alcool éthylique, par addition d'un solvant de l'isobutanol, nous observons d'abord ce résultat, qui semble anormal, d'une diminution de la solubilité de l'isobutanol, avec apparition de deux couches distinctes. Si l'on continue à ajouter de l'alcool, le mélange redevient homogène. M. Fontein avait déjà

observé ce phénomène dans le cas de l'alcool iso-amyl-ique. Il l'explique en disant que le complexe d'associa-
tion hypothétique eau/alcool iso-amyl-ique, qui se serait
formé, serait, en effet, assez miscible à l'alcool ordinaire,
mais qu'une addition nouvelle d'alcool le détruirait, ame-
nant la séparation en deux couches. Nos expériences
confirment cette observations graphique (sinon cette hypo-
thèse, commode, mais non encore démontrable).

Sur un autre graphique triangulaire (*fig. 7*), nous avons
superposé ensuite la courbe isotherme à 20°, que nous

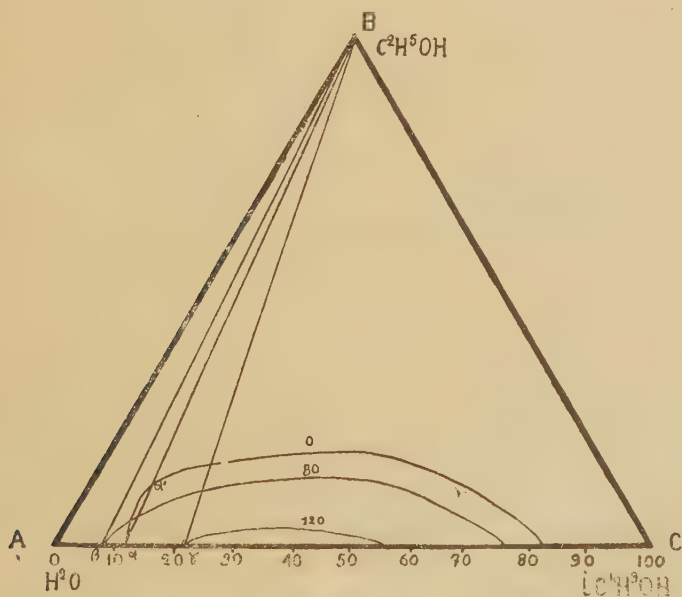


FIG. 6

avons obtenue pour l'alcool isobutylique avec celle obte-
nue, à la même température, par M. Drouillon, pour
l'alcool butylique normal, et enfin la courbe de l'alcool
amyl-ique donnée par M. Fontcin. Nous remarquerons
que la courbe isotherme de l'alcool amyl-ique est toute
entière extérieure aux deux autres : donc, l'alcool amyl-ique

que est moins soluble dans l'eau que les deux autres et l'eau est moins soluble dans l'alcool amylique que dans les autres alcools. La courbe de l'alcool butylique com-

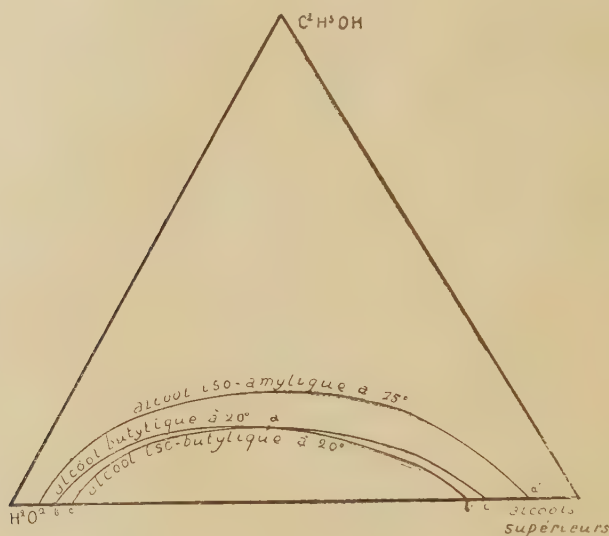


FIG. 7

mence en B, extérieurement à celle de l'alcool iso-butylque, qu'elle coupe en α , puis se termine en B_1 , à l'intérieur de la courbe C, C_1 . Donc, le butanol normal est moins soluble dans l'eau que son isomère, l'eau est plus soluble dans l'alcool normal que dans son isomère.

D. — DETERMINATION DE LA MISCIBILITE CRITIQUE DES MELANGES TERNAIRES A UNE TEMPERATURE DONNEE

Pour cette détermination, les auteurs ont proposé des méthodes diverses. La plus précise, celle que nous avons suivie, est la méthode de Schreinemakers, que les labora-

toires de Leyde appliquent toujours, et dont nous allons résumer le principe.

On prépare une série de mélanges complexes ternaires à partir des liquides à étudier, et on les porte à une température constante, pendant un temps assez long pour que l'équilibre entre les deux couches soit réalisé. On sépare ces deux couches. A la couche supérieure, riche en alcool isobutylique, on ajoute une quantité détermi-

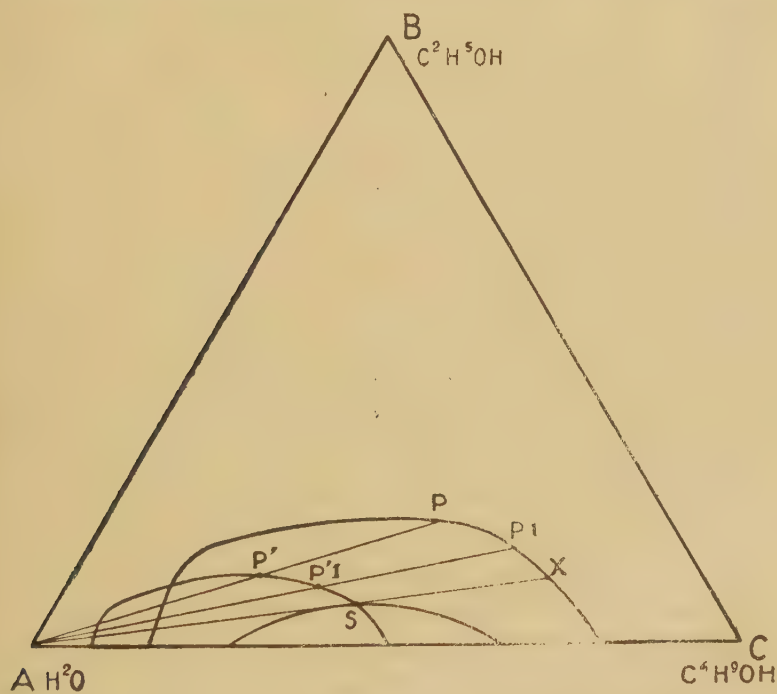


FIG. 8

née d'eau ; à la couche inférieure, riche en eau, on ajoute une quantité déterminée d'alcool isobutylique. On détermine ensuite la température de miscibilité des mélanges nouveaux ainsi obtenus.

Soit ω la masse prélevée dans la couche supérieure et π la quantité d'eau que l'on y ajoute. Dans le graphique

triangulaire, le point figuratif de la constitution de la couche supérieure se trouvait sur l'isotherme correspondante, à la température de l'expérience : l'isotherme 0° , par exemple. Prenons, arbitrairement, un point P sur cette isotherme, et supposons qu'il représente la composition de la couche supérieure. En additionnant ce complexe d'eau dans la proportion ω/π , nous obtiendrons un complexe dont la composition serait représentée par un point P', situé sur la droite PA, qui joint le point P au sommet A, représentant l'eau pure. En effet, tous les mélanges représentés par des points situés sur cette droite, présentent le même rapport $\frac{\text{alcool éthylique}}{\text{alcool isobutylique}}$ et ne diffèrent que par la quantité d'eau qu'ils renferment.

Le point P' sera placé de telle sorte qu'il partage la droite PA en segments PP' et P'A, inversement proportionnels aux masses π et ω . Si nous prenons un autre Point P₁ sur l'isotherme, nous déterminerons ainsi un autre point P'₁, etc... Si nous opérons de même pour une série de points de l'isotherme à 0° , nous déterminerons dans le triangle une série de points qui, réunis, formeront une courbe homothétique directe de la courbe isotherme à 0° , le rapport d'homothétie étant ω/π et le centre d'homothétie le sommet A correspondant à l'eau pure.

Un des points de cette courbe homothétique correspondra au complexe, couche supérieure/eau, que nous aurons réellement formé. D'autre part, nous savons que le point représentatif du complexe doit être situé sur la courbe isotherme, correspondant à sa température de miscibilité expérimentale. Ce point inconnu ne pourra être qu'à l'intersection S des deux courbes.

Lorsque nous aurons ainsi déterminé le point S, nous n'aurons plus qu'à suivre la marche inverse ; en prolongeant jusqu'à l'isotherme 0° la droite SA, l'intersection

nous donnera le point représentatif de la composition de la couche supérieure que nous avons à analyser.

En pratique, il n'est pas nécessaire de construire toute la courbe isotherme, car on peut, à l'avance, déterminer approximativement la position du point cherché. Il suffit donc de construire la portion de courbe correspondante.

Pour analyser la couche inférieure, nous opérerons de même, mais à la masse φ , prélevée sur la couche inférieure, nous ajouterons une masse μ d'alcool isobutylique. Nous prendrons comme centre d'homothétie le sommet C, représentant l'alcool isobutylique pur.

Nous avons décidé d'opérer à 0°, température facile à maintenir constante, et, en outre, la courbe isothermique à 0° étant la plus écartée du côté AC, les constructions de courbes homothétiques sont les plus faciles.

Avec nos résultats expérimentaux, nous avons construit sur l'isotherme 0° les droites de conjugaison que nous avons figurées sur le graphique ci-joint (*fig. 9*). Si nous joignons les milieux de toutes ces droites de conjugaison, nous obtenons une droite qui, prolongée, coupe l'isotherme en un point Pc, qui est le point critique cherché. Ce point correspond à une solution qui renferme:

Alcool isobutylique	31,60 %
Alcool éthylique	15,73 %
Eau.	52,66 %

M. A. Meerburg (1) dit également que l'on peut obtenir la composition critique de la solution en étudiant la répartition des différents constituants. En effet, de même que, pour les mélanges binaires, au point critique, la composition des deux couches qui se mélangent est identique ; pour les mélanges ternaires, le rapport dans lequel un constituant déterminé se répartit entre les deux couches doit être devenu sensiblement égal à l'unité.

(1) A. MEERBURG, *Zeits für Phys. Chem.*, 40.651, 1902.

Dans les tableaux suivants, nous avons donné la composition en poids pour cent des couches conjuguées des liquides qui se séparent à 0°, le coefficient de répartition de l'alcool isobutylique dans ces mélanges, puis, à titre de comparaison, le coefficient de partage de l'alcool

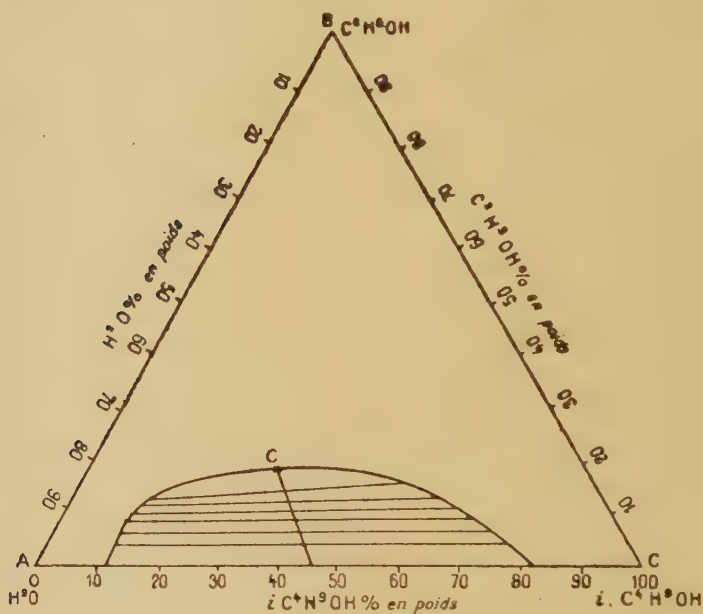


FIG. 9

éthylque entre les deux couches dans les solutions conjuguées, en présence d'alcool butylique, isobutylique et amylique.

Nous donnons enfin les compositions des mélanges critiques des trois alcools.

TABLEAU I

*Compositions des couches conjuguées qui se séparent à partir
des mélanges maintenus à 0° et coefficient de répartition
de l'alcool isobutylique entre les couches conjuguées*

COUCHE SUPÉRIEURE			COUCHE INFÉRIEURE			Coeffi ^c de partage
Alcool isobutyl. %	Alcool éthylque %	Eau %	Alcool isobutyl. %	Alcool éthylque %	Eau %	
83,50	0,00	16,50	11,50	0,00	88,50	7,26
80,40	1,96	17,64	11,20	3,10	85,70	7,08
78,20	3,27	18,36	11,10	3,55	85,44	7,04
76,20	4,76	19,00	11,00	4,09	85,00	6,92
73,60	6,46	20,00	10,90	4,90	84,30	6,75
71,30	7,46	21,00	10,80	5,79	83,60	6,60
68,30	9,50	22,20	10,70	7,58	81,80	6,38
63,60	11,00	24,30	10,60	8,49	80,90	6,00
+ 57,00	14,00	29,00	+ 12,00	10,60	77,50	4,75
31,60	15,70	52,70	31,60	15,70	52,70	1,00

TABLEAU 2

Composition des mélanges critiques

ALCOOL BUTYLIQUE (à 20°) %		ALCOOL ISOBUTYLIQUE (à 0°) %		ALCOOL ISOAMYLIQUE (à 15°5) %	
Eau..	64,56	Eau..	52,70	Eau	55,00
Alc. éthylique..	13,14	Alc. éthylique..	15,70	Alc. éthylique..	25,00
Alc. butylique..	22,30	Alc. isobutyl..	31,60	Alc. isoamyl...	20,00
Total..	100,00	Total..	100,00	Total..	100,00

TABLEAU 3

*Coefficient de partage de l'alcool éthylique entre les deux couches
conjuguées qui se séparent à partir de mélanges d'eau
et d'alcools supérieurs*

ALC. BUTYLIQUE A 20°			ALC. ISOBUTYLIQUE A 0°			ALC. AMYLIQUE A 15°5		
Couche supér. %	Couche infér. %	Coeff. de part. %	Couche supér. %	Couche infér. %	Coeff. de part. %	Couche supér %	Couche infér. %	Coeff. de part. %
1,90	3,00	1,57	1,96	3,19	1,62	6,10	5,90	1,03
3,25	3,66	1,12	3,27	3,55	1,09	14,20	13,00	1,09
5,10	5,46	1,07	4,76	4,09	1,16	20,60	17,40	1,18
6,94	7,13	1,03	6,46	4,90	1,32	25,60	21,20	1,21
7,85	8,95	1,14	7,46	5,79	1,55	28,10	24,80	1,13
9,16	11,25	1,24	11,64	8,49	1,35			
11,41	13,88	1,21	15,70	15,70	1,00			
12,36	14,83	1,20						
14,75	14,75	1,00						

E. — EQUILIBRE DES MELANGES DE QUATRE LIQUIDES

Nous avons envisagé également l'équilibre des mélanges d'eau avec l'alcool éthylique et deux autres alcools non miscibles : l'alcool isobutylique et isoamylique.

Pour représenter l'équilibre de ces mélanges nous avons adopté la figuration tétraédrique, imaginée par M. Schreinemakers, dont nous allons résumer le principe.

Chaque sommet du tétraèdre correspond à un constituant pur : sur chaque arête on figure la miscibilité d'un mélange binaire ; sur chaque face sont tracées les courbes de miscibilité des quatre combinaisons de trois liquides que l'on peut envisager. Chaque point enfin de l'espace limité par ces quatre triangles équilatéraux corres-

pond à la composition d'un mélange de quatre liquides. La figure suivante (fig. 10) représente les résultats de notre étude. La face Ae , Ab , Aam correspond au mélange entièrement miscible des trois alcools. L'équilibre du mélange

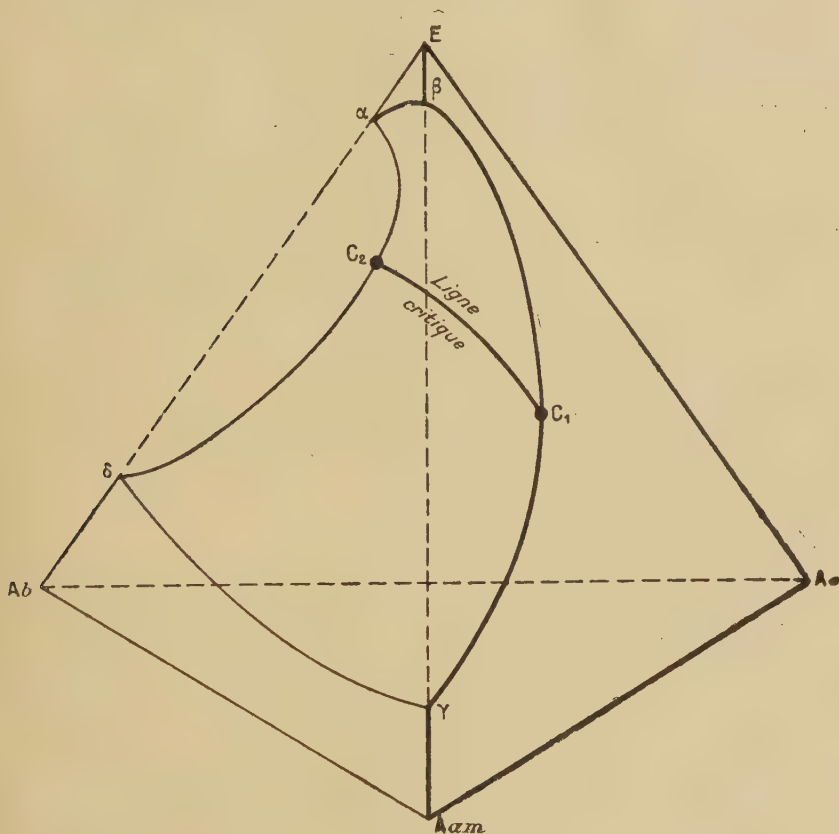


FIG. 10

eau/alcool éthylique/alcool isoamylique, étudié par M. Fontein, à 0° , sera représenté par la courbe $\beta C_1\gamma$, tracée sur la face E , Ae , Aam ; le mélange eau/alcool éthylique/alcool isobutylique, étudié par nous, sera représenté de même par la courbe $\alpha C_2\delta$, que nous avons tracée sur la face E , Ae , Ab . L'étude enfin de la face E , Ab , Aam corres-

pendant aux mélanges de l'eau et des alcools non miscibles nous montre que cette face est partagée par les courbes $\alpha\beta$ et $\gamma\delta$ en trois zones: une zone de non miscibilité séparant deux zones de miscibilité. Les points γ et β correspondent à des teneurs de 3,95 % et 91 % d'alcool isoamylique; les points α et δ à des teneurs de 12 % et 82 % d'alcool isobutylique (à 20° C.).

L'étude du tétraèdre limité par ces faces nous le montre partagé en deux solides, par la nappe [α . β . $C_1\gamma$. δ . $C_2\alpha$] Tout point pris sur cette nappe correspond à un mélange liquide quaternaire, qui est la limite de miscibilité, à la température considérée ; tout point pris à l'intérieur du solide [α . β . $C_1\gamma$. δ . $C_2\alpha$] correspond à un mélange non miscible ; tout point pris dans l'autre portion du tétraèdre correspond à un mélange homogène.

Voilà quelques valeurs trouvées pour différents points des courbes $\alpha\beta$ et $\gamma\delta$ en poids % :

1° Courbe $\alpha\beta$

EAU	%	%	%	%	%
i. C ³ H ¹¹ OH	88,00	92,25	95,00	95,50	96,50
i. C ⁴ H ⁹ OH	0,00	1,94	2,50	3,20	3,95
	12,00	5,81	2,50	1,30	0,00

2° Courbe $\gamma\delta$

EAU	%	%	%	%	%	%	%
i. C ³ H ¹¹ OH	18,00	15,50	12,00	10,75	8,70	9,10	9,01
i. C ⁴ H ⁹ OH	0,00	7,95	21,08	44,62	63,82	79,98	91,00
	82,00	76,55	66,92	44,62	27,48	10,92	0,00

Voici, également, les valeurs trouvées pour quatre points pris sur la nappe de miscibilité à l'intérieur du tétraèdre, en poids % :

EAU	%	%	%	%
i. C ³ H ¹¹ OH	58,08	27,96	24,85	48,05
i. C ⁴ H ⁹ OH	8,79	16,62	33,79	16,60
C ³ H ⁹ OH	18,69	35,48	16,35	8,44
	19,43	19,94	24,95	26,90

Enfin, dans le cas des mélanges quaternaires, le point critique de miscibilité des mélanges binaires et ternaires devient une ligne critique de miscibilité : c'est la ligne C_1, C_2 , qui joint les points critiques de miscibilité des mélanges critiques correspondants.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA REFRINGENCE SPECIFIQUE ET DES VARIATIONS DE VOLUME DE NOS SOLUTIONS HYDROALCOOLIQUES

A. — LA REFRINGENCE SPECIFIQUE

Après avoir étudié la miscibilité des différents alcools dans les solutions d'eau et d'alcool éthylique, nous avons voulu déterminer, en fonction des concentrations, les variations de la densité et de la réfraction des mélanges d'eau, alcool éthylique avec l'alcool isoamylique et, comparativement, avec un alcool assez miscible, comme l'alcool isobutylique, et un alcool totalement miscible, comme l'alcool propylique. En possession des résultats, nous avons pu construire une première abaque, que nous donnerons plus loin.

Nous avons également utilisé les résultats pour calculer la réfringence spécifique et les variations de volume de nos mélanges.

Nous savons que l'indice de réfraction d'un corps pur dépend de son état physique et, cet état étant connu, il est fonction de deux grandeurs qui déterminent l'état du

corps : température/pression, ou bien température/volume. On a tenté d'établir une relation entre cet indice et une seule grandeur, particulièrement la densité, ou inverse du volume. Nous citerons, parmi les formules les plus connues, celle de Gladstone $= \left(\frac{n-1}{d} \right) = C$ ou celle de Newton $= \left(\frac{n^2-1}{d} \right) = C$.

On admet que le milieu transparent est constitué par des molécules réfringentes plongées dans l'éther ; la différence d'indice de ce milieu et de l'éther est due au retard optique opposé au rayon lumineux. Pour une épaisseur traversée, e , ce sera $(n-1) \times e$. On peut dire aussi que cette différence de marche est fonction du nombre des molécules rencontrées, donc fonction de la densité du milieu.

Soit V le volume spécifique ; nous aurons une relation de la forme $(n-1) V = \left[\frac{n-1}{d} \right] = C$.

La formule la plus employée est celle dite de Lorenz et Lorentz :

$$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2) \times d} = C.$$

Ces auteurs l'ont établie, soit à partir de la théorie électromagnétique de la lumière ou de la théorie électronique (1). En général, les indices des solutions ont été déterminés en prenant l'eau comme solvant. Nous devons citer, cependant, les travaux de Dorochevsky (2), qui a déterminé la réfringence spécifique des mélanges d'alcool éthylique et isobutylique, mais à un point de vue tout

(1) L. LORENTZ. *Constante de réfraction*. Pogg. Ann. 1863. Wied. Ann. 1880.

H. A. LORENTZ. *Constante de réfraction, déduite de la théorie électromagnétique de la lumière*. Wied. Ann. 1880.

(2) DOROCHESKY. *Sur l'action des liquides associés*. J. Soc. Phys. Chim. Russe, 1912.

différent du nôtre. On a essayé d'étendre aux mélanges la loi de Lorenz et Lorentz et on en a déduit la formule :

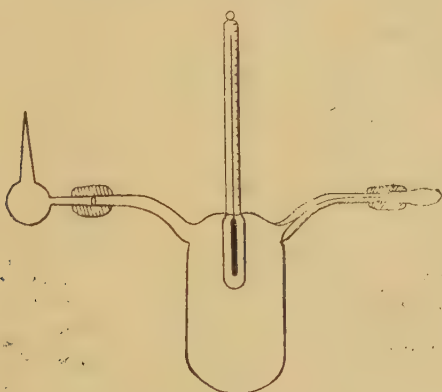
$$\frac{P_1}{d_1} \times \frac{(n_1^2 - 1)}{(n_1^2 + 2)} + \frac{P_2}{d_2} \times \frac{(n_2^2 - 1)}{(n_2^2 + 2)} = \frac{P}{D} \times \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

dans lesquels p_1 , P_2 , p_3 sont les poids de composants et P le poids du mélange: d_1 et d_2 les densités des composants et n l'indice du mélange.

I. — MESURE DES DENSITÉS ET SOLUTIONS

Pour déterminer les densités de nos solutions, nous nous sommes servis d'un picnomètre de Sprengel, modifié, de capacité égale à 35 cm³ environ. Pour le remplir, par la branche large nous aspirons le liquide. L'aspiration se fait en reliant la branche capillaire à un flacon de un litre, à deux tubulures, dans lequel on a fait un vide partiel, et qui sert de régulateur d'aspiration. Le picnomètre est plongé ensuite dans un thermostat. Un thermomètre au 1/10 de degré, soudé à l'appareil, nous donne la température du liquide qu'il renferme. Lorsque l'équilibre de température est atteint, nous amenons le ménisque liquide au niveau du repère, dans la branche large. Nous sommes certains, par cette méthode, d'opérer à volume constant avec tous les liquides. L'appareil ayant été pesé une première fois vide, on le pèse une deuxième fois plein d'eau. On le lave ensuite à l'alcool et à l'éther, on le sèche et on le pèse une troisième fois, plein du liquide à étudier. Lorsque nous opérons nos mesures à 0°, après avoir rétabli l'équilibre, il faut laisser l'appareil reprendre la température ambiante avant de le peser, pour éviter que la vapeur d'eau ne se condense sur lui au cours de la pesée, ce qui fausserait les résultats. Une difficulté à laquelle nous nous sommes heurtés, précisément, en laissant notre picnomètre revenir

à la température ambiante, c'est que le coefficient de dilatation de nos liquides alcooliques est assez élevé. Les bouchons ordinaires, en verre, rodés à l'émeri, du picnomètre, ne pouvaient résister à la pression des liquides et nous avions des pertes. Nous avons donc été amenés à construire des bouchons spéciaux. Chaque bouchon est constitué par un réservoir de verre, suffisant pour compenser la dilatation de nos liquides, dans les limites de nos expériences, et relié au tube du picnomètre, qu'il affronte exactement, par un anneau en caoutchouc épais, sans contact avec le liquide. Le réservoir porte, en outre, un mince tube capillaire vertical, par lequel l'air peut sortir, ce qui maintient constante la pression dans le réservoir.



Picnomètre à compensateur

FIG. 11

Toutes nos pesées ont subi la correction de la poussée de l'air. Cette correction, en effet, n'est pas négligeable, dans nos mesures. Une pesée nous donnait, par exemple, 32 gr. 6288 ; après correction, nous trouvions 32 gr. 6670. La correction est de l'ordre de $1/10^4$. Comme nous déterminons nos densités à $1/10^6$ près, environ, nous voyons qu'il faut tenir compte de cette poussée de l'air. Toutes nos densités, d'autre part, ont été données par rapport à la den-

sité de l'eau à 4°, prise comme unité. La correction n'est pas négligeable non plus. Pour un liquide, nous avons trouvé, par exemple, à 15°, la densité = 0,84512.

10 et la densité rapportée à l'eau à 4 ° = 0.84440.

La correction est encore de l'ordre de $1/10^4$.

Quelle est, en effet, la limite de précision de nos mesures ? Le volume de notre picnomètre étant de 35 cm³ environ, et nos pesées étant effectuées à 0 gr. 0001 près, la précision de nos pesées est de $1/10^6$, donc, la limite de précision de nos mesures ne dépend pas de la balance, mais elle dépend de l'appréciation, de l'affleurement au trait de repère et de température surtout.

Dans la branche du picnomètre, nous pouvons tout au plus commettre une erreur de 1 mm de part et d'autre du repère: soit une erreur de l'ordre de $1/10^6$ environ. La précision de la température est beaucoup plus importante. Le picnomètre est muni d'un thermomètre au $1/10$ de degré.

Prenons le cas extrême de l'alcool éthylique, dont le coefficient de dilatation cubique est $110/10^4$. Nous voyons qu'une variation de 0°1 dans la température nous occasionnera une erreur de l'ordre $110/10^5$, donc supérieure à la limite des erreurs précédentes. Dans le cas de l'eau, le coefficient de dilatation cubique est de $1 \times 1/10^4$. Donc, une erreur de 0°1 dans la mesure de la température entraînera une erreur de l'ordre de $1/10^5$ dans la mesure.

En conclusion, nous pouvons donner avec certitude les quatre premières décimales de nos densités et la cinquième n'est qu'approchée.

II. — MESURE DES INDICES DES SOLUTIONS

Nous nous sommes servis, pour nos mesures, du réfractomètre de Féry, à lecture directe.

Nous n'entreprendrons point l'étude du réfractomètre de Féry, qui est assez connu, ni de son principe, ni de son

fonctionnement. Nous remarquerons seulement quelle est la limite de précision de cet instrument. Les déplacements s'observent à l'aide d'une échelle graduée de 1,33 à 1,59, chaque division étant elle-même partagée en quatre subdivisions, lesquelles correspondent donc à 0.0025 de l'unité. Un vernier permet d'évaluer 1/25 des subdivisions. On peut donc évaluer une variation d'indice de l'ordre :

$$\frac{dn}{dl} = 1 \times 1/10^4$$

La précaution essentielle à prendre avec cet appareil est d'opérer à température constante : en effet, si l'on élève la température d'un liquide, ou d'une solution son indice de réfraction diminue. La variation $\frac{dn}{dt}$ n'est pas une fonction linéaire, mais une courbe parabolique. M. Chêneveau (1) a dressé le tableau des variations $\frac{dn}{dt}$ pour l'eau et l'alcool éthylique. Dans le cas de l'eau, $\frac{dn}{dt} = 0,003$, et dans le cas de l'alcool $\frac{dn}{dt} = 0,004$. Donc, pour 1° de différence de température, la variation de l'indice rentre dans la limite de nos erreurs d'expériences.

Nous avons donc toujours opéré à la même température, à 0°2 près. Lorsque la température de la cuve n'atteignait pas 20°, une petite lampe à alcool et un thermosiphon permettaient d'élever la température du bain. Pour les déterminations que nous avons faites en été, au contraire, nous avons ajouté au bain des parcelles de glace, jusqu'à obtention d'une température constante, et répété plusieurs fois les expériences.

Tous nos indices, enfin, ont été donnés par rapport à la raie D du sodium.

Nous donnerons plus loin, en un tableau unique, les

(1) CHÊNEVEAU. *Sur les propriétés optiques des solutions*. Thèse, Paris, 1907.

résultats expérimentaux que nous avons obtenus, les densités à 0° et 20°, les indices, les réfringences spécifiques et les variations de volume de nos mélanges.

III. — ETUDE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

a) Si nous comparons nos résultats à ceux donnés par les autres auteurs, nous voyons que M. Barbaudy (1) donne pour densité de l'alcool éthylique $d_{\frac{25}{4}} = 0,7850$ et Windisch (2) donnait $d_{\frac{15}{15}} = 0,79425$. Le chiffre que nous avons obtenu, pour $d_{\frac{20}{4}} = 0,79188$. Notre chiffre est un peu supérieur à celui de ces auteurs, mais il est bien au-dessous du chiffre donné par Perrakis : $d_{\frac{20}{20}}$, soit : 0,7996. Notre résultat est compris entre ces deux extrêmes, donc parfaitement acceptable.

Pour ce qui est des indices de réfraction, si nous considérons, dans les tableaux suivants, les indices des mélanges eau/alcool éthylique, nous voyons que nous avons adopté pour l'indice de l'eau $N_D^2 = 1,3330$ [chiffre donné par Landolt (3)] pour nous servir à régler notre appareil. Notre courbe des variation de n pour les mélanges eau/alcool éthylique, présente un maximum égal à 1,3648 pour une concentration de 80 %. Ce maximum est un peu plus élevé que celui obtenu par M. Barbaudy, $n_{\frac{25}{D}} = 1,3629$, pour la même concentration, mais il est plus faible que celui indiqué par Wagner (à 17°) [4] et qui est de 1,3360. Si l'on tient compte de la correction $\frac{dn}{dt}$, on voit que notre maximum concorde avec les chiffres de Wagner. Comme

(1) BARBAUDY. Thèse, Paris, 1925.

(2) WINDISCH. *Mit. d. Reichanst. F. M. und Gew.* 5, R. 1921.

(3) LANDOLT. Tables, p. 990, 1923.

(4) Tables de Landolt, 1923.

indice de l'alcool absolu, nous avons trouvé $n \frac{20}{D} = 1.3614$, chiffre qui concorde suffisamment avec celui que l'on peut extrapoler des tables de Landolt ($n \frac{25}{D} = 1.35974$), pour que nous puissions le conserver.

b) Une fois en possession de ces résultats expérimentaux, nous avons construit, sur des graphiques en coordonnées rectangulaires, les courbes de densité à 0° et à 20° de nos mélanges, en fonction des concentrations, puis, avec ces chiffres, nous avons dressé les courbes d'iso-indices et d'isodensité. Nous avons calculé ensuite les valeurs des réfringences spécifiques de nos mélanges et nous avons construit les courbes correspondantes. En possession de ces différentes courbes, nous avons transporté les résultats sur une série de graphiques en coordonnées trilineaires. Nous donnons les projections des courbes de niveau tracées sur les surfaces de densités (à 0° et 20° C) d'indices, et de réfringences de nos trois séries de mélanges.

Ce que nous disons pour les densités prises à 0° se vérifie aussi pour les densités prises à 20°: il n'y a qu'un décalage des lignes, mais l'allure est la même. Nous constatons que les lignes de densité sont sensiblement parallèles au côté des alcools et s'appuient, d'une part sur le côté eau/alcool éthylique, et de l'autre sur le côté eau/alcool propylique, ou bien sur la ligne de trouble, limite du champ hétérogène, la densité décroissant régulièrement, du sommet eau aux sommets alcools.

Le long du côté des triangles qui correspond aux mélanges eau/alcool éthylique, les lignes d'iso-densités se resserrent entre 40 et 60 % environ, par suite des phénomènes de contraction des mélanges correspondants.

Le long du côté eau/alcool propylique normal, entre 30 et 60 %, les lignes s'écartent notablement, phénomène

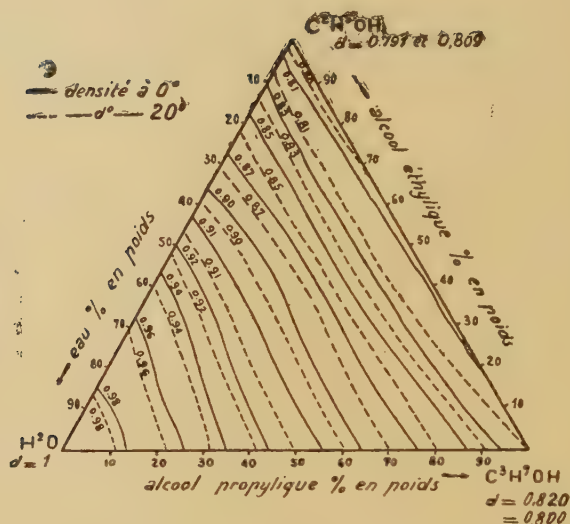


FIG. 12

Variations de densités des mélanges d'eau, alcool éthylique, alcool propylique

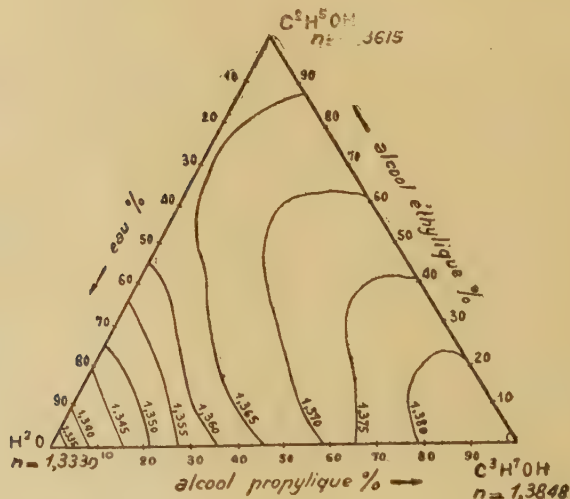


FIG. 13

Indices de réfraction à 20° des mélanges d'eau, alcool éthylique, alcool propylique

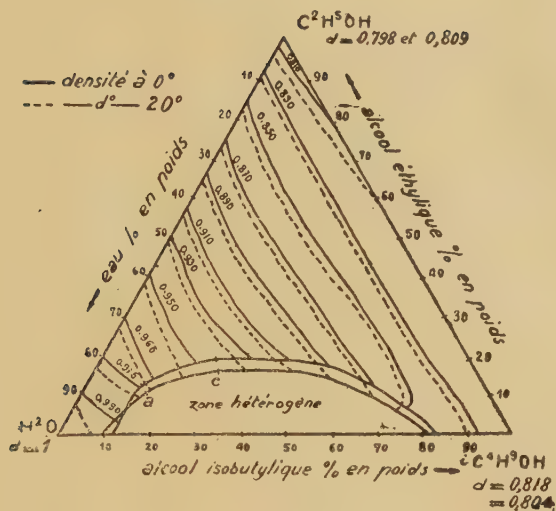


FIG. 14

Variations de densités des mélanges d'eau, alcool éthylique, alcool isobutylique

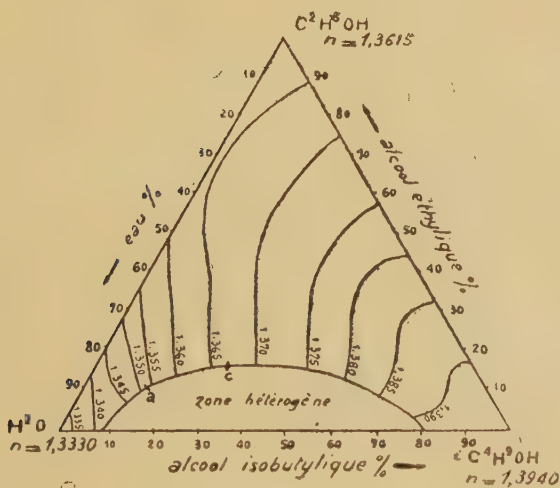


FIG. 15

Indices de réfraction à 20° des mélanges d'eau, alcool éthylique, alcool isobutylique

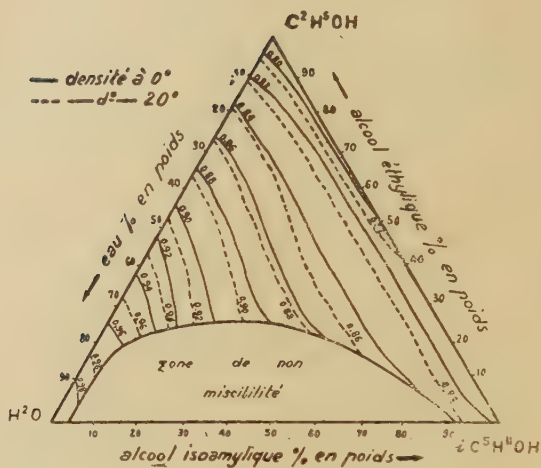


FIG. 16

Variations de densités des mélanges d'eau, alcool éthylique, alcool isoamylique

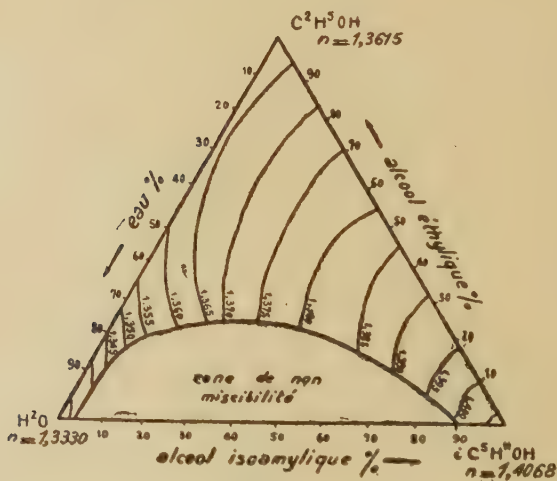


FIG. 17

Indices de réfraction à 20° des mélanges d'eau, alcool éthylique alcool isoamylique

correspondant à des contractions plus faibles de ces mélanges.

Le long du côté alcool éthylique/propylique, ou isobutylique, ou isoamylique, les lignes d'isodensités sont sensiblement parallèles à ces côtés. Ce parallélisme se conserve assez sensiblement sur toute la surface du triangle, dans le cas des mélanges homogènes, c'est-à-dire dans le cas de l'alcool propylique. C'est-à-dire que, dans ce cas, la variation de la densité est sensiblement proportionnelle à la concentration ($\frac{\Delta d}{\Delta C \%} = K = \text{const.}$). Il n'en est plus tout-à-fait de même dans le cas de l'alcool isobutylique, et encore moins dans le cas de l'alcool isoamylique, qui sont moins miscibles : les lignes d'isodensités présentent un écartement dans le voisinage de la zone de non-miscibilité. En certains points de la ligne de séparation des deux zones, les courbes d'iso-densités se resserrent et, en d'autres points, elles s'écartent très sensiblement. La surface est cependant sensiblement plane.

c) Considérons la nappe représentative des indices de réfractions. Nous constatons que les lignes d'iso-réfraction partent normalement du côté des alcools, puis s'incurvent et viennent se terminer normalement au côté eau/alcool supérieur, ou bien normalement à la ligne de trouble. L'écartement des lignes est presque constant à leurs extrémités, sauf dans le voisinage du point critique de miscibilité. La nappe n'est donc plus un plan, mais une surface fortement gauche, la ligne de faite partant du point correspondant à un mélange de 80 % d'alcool éthylique et 20 % d'eau et se terminant au sommet alcool supérieur.

La nappe de réfringences spécifiques est sensiblement plane, les lignes d'iso-réfringences étant sensiblement

parallèles au côté des alcools. Nous observons le même écartement des lignes dans la zone critique de miscibilité.

B. — LES VARIATIONS DE VOLUMES

De nombreux physiciens ont étudié les variations de volume qui résultent des mélanges liquides et tenté de déterminer leurs lois et de trouver une explication satisfaisante. Nous citerons seulement les travaux de Biron (1), Van Laar (2), Beckmann (3), Paterno (4), Raoult (5), Dorochevski (6), etc. Nous ne pouvons entrer dans le détail de leurs observations et nous dirons seulement que ces auteurs ont tenté d'expliquer les anomalies que l'on observe dans le mélange des liquides en supposant que le mélange s'accompagnerait parfois d'associations moléculaires, analogues à celles que l'on observe dans les gaz. C'est une hypothèse explicative commode, mais rien de plus, et il ne faudrait pas, comme certains auteurs, pousser plus loin et tenter de mesurer le degré d'association ou de dissociation de ces liquides (7).

Nous signalerons que Dorochevski a déterminé les densités et les indices de réfraction des mélanges binaires d'alcool méthylique et éthylique avec les alcools propylique et butylique, et a démontré que le mélange de deux alcools s'accompagne d'une dilatation d'autant plus grande que leurs poids moléculaires sont plus différents. Nous signalerons également que Perrakis a étudié les

(1) BIRON, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 41-569, 1909 ; 42-135, 1910.

(2) VAN LAAR, *Zeits Phys. Chem.*, 31-1-1899.

(3) BECKMANN, *Zeits Phys. Chem.*, 2-715-1888.

(4) PATERNO, *Gaz. Chém. Ital.*, 1896.

(5) RAOULT, *Ann. Chim. Phys.*, 6-2-66-1884.

(6) DOROCHESKI, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1910.

(7) Nous ne pouvons nous étendre ici sur cette question et nous signalons que nous comptons faire paraître un travail plus complet sur ce sujet.

variations de volumes d'un certain nombre de mélanges binaires dans le voisinage de l'état critique, mais aucune étude semblable n'a été faite pour les mélanges ternaires.

Nous nous sommes servis, pour cette étude, des résultats déjà obtenus dans la mesure des réfringences de nos mélanges ternaires. Nous pouvions partir pour nos calculs des indices de réfractions, ou des réfringences de nos mélanges, mais nous avons préféré nous servir de leurs densités, parce que les calculs sont plus simples et que les densités sont données à $1/10^5$ près, alors que les indices ne le sont qu'à $1/10^4$ près.

Nous avons calculé les lignes d'iso-dilatation par la règle des mélanges. Soit, à 20° , un mélange composé, en poids de x % d'eau, de densité d_1 ; de y % d'alcool éthylique, de densité d_2 ; de z % d'alcool isoamylique, de densité d_3 . Le volume spécifique de ce mélange doit donc être:

$$\left[\frac{x}{d_1} \right] + \left[\frac{y}{d_2} \right] + \left[\frac{z}{d_3} \right] = V \text{ calculé.}$$

Le volume mesuré est, en fait, si D est la densité du mélange :

$$\left[\frac{100}{D} \right] = V \text{ mesuré.}$$

Donc, la variation de volume est: $\Delta V = V_c - V_m$.

Nos résultats figurent dans le tableau général, à la fin du chapitre.

Nous avons construit ensuite la nappe des variations de volumes de nos trois séries de mélanges. Nous donnons, dans les graphiques ci-joints, les courbes de projection des points d'égale contraction. Nous constatons une ligne de contractions nulles, qui est sensiblement parallèle au côté des alcools. Le champ situé à gauche correspond à des mélanges formés avec contraction, donc

avec un effet thermique positif ; ceux qui sont à gauche sont formés avec une dilatation, donc effet thermique négatif.

Le long du côté AB, le mélange binaire, eau/alcool éthylique, présente une contraction qui, à 20°, atteint, pour une teneur de 50 %, le maximum de 3,8 % du volume primitif. Le long du côté AC, dans le cas de l'alcool propylique, le maximum de contraction atteint 2,4 %. Dans le cas de l'alcool isobutylique et de l'alcool iso-amylque, la zone hétérogène nous empêche de déterminer la valeur du maximum de contraction.

Dans la zone de contractions, nous remarquons que l'allure générale des courbes d'iso-contractions est sensiblement la même dans chaque triangle, que les mélanges soient entièrement miscibles ou non : nous constatons seulement un écartement des lignes dans le voisinage de la courbe de miscibilité.

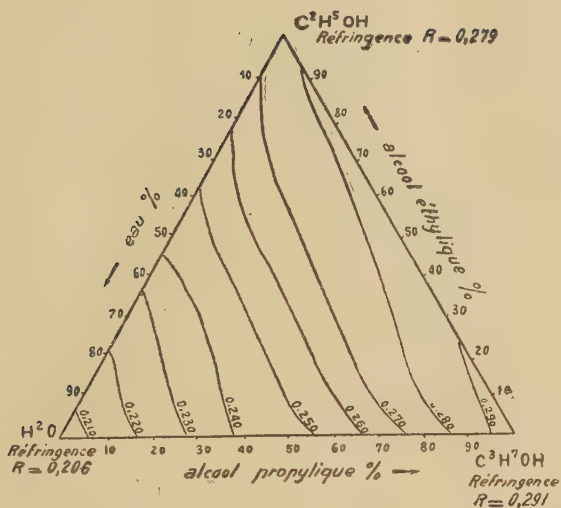


FIG. 18

Réfringences spécifiques, calculées à 20°,
pour les mélanges d'eau, alcool éthylique, alcool propylique

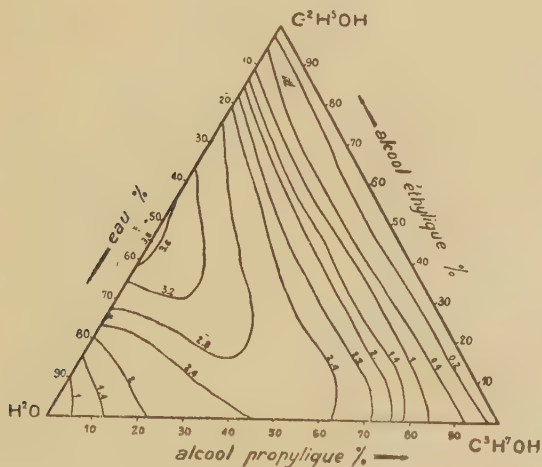


FIG. 19

Variations de volumes mesurées à 20°
des mélanges d'eau, alcool éthylique, alcool isoamylique

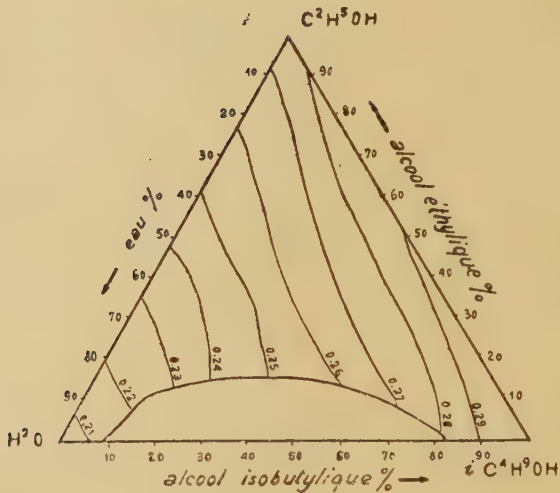


FIG. 20

Réfringences spécifiques, calculées à 20°,
pour les mélanges d'eau, alcool éthylique, alcool isobutylique

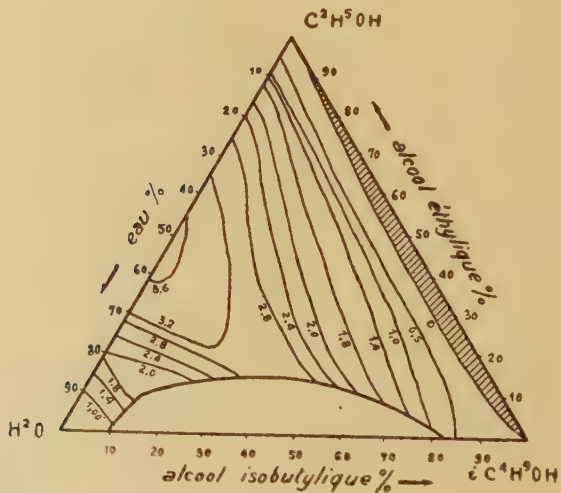


FIG. 21

Variations de volumes, à 20°
des mélanges d'eau, alcool éthylique, alcool isobutylique

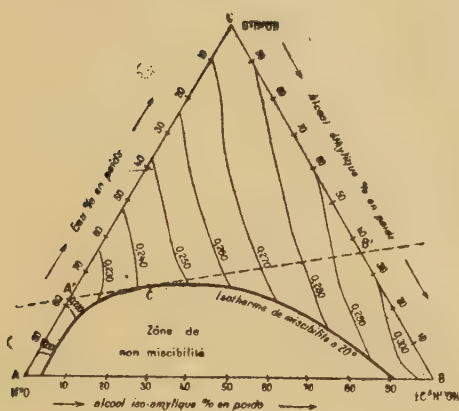


FIG. 22

Réfringences spécifiques
des solutions d'eau, alcool éthylique, alcool isoamylique

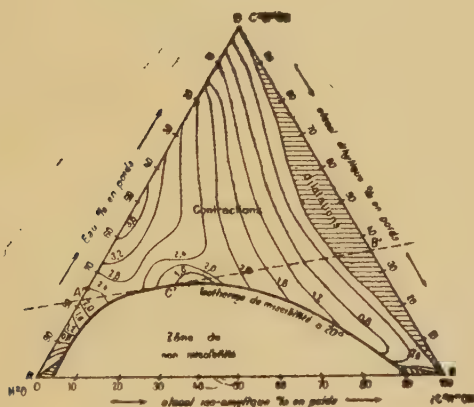


FIG. 23

Variations de volume, à 20°
des mélanges d'eau, alcool éthylique, alcool isoamylique

TABLEAUX

DONNANT LA DENSITÉ, L'INDICE DE RÉFRACTION, LA RÉFRINGENCE ET LA VARIATION DE VOLUME DE MÉLANGES D'ALCOOL PROPYLIQUE, D'EAU ET D'ALCOOL ÉTHYLIQUE.

I. — Titre de l'alcool éthylique : à 0 % en poids

Alcool propylique % en poids	Densités		Indices $N_{\frac{20}{D}}$	Réfrin- gences R	Volume mesuré Vm	Volume calculé Vc	Con- traction % Vc-Vm
	à 0°	à 20°					
(eau pure)							
0,00	0,99986	0,99823	1,3330	0,20648	100,177	100,177	0,000
10,69	0,98648	0,98273	1,3424	0,21465	101,757	102,784	1,027
23,16	0,96668	0,96362	1,3538	0,22546	103,776	105,819	2,043
33,81	0,94560	0,94250	1,3596	0,23386	106,100	108,415	2,315
51,28	0,92069	0,90680	1,3664	0,24753	110,280	112,680	2,400
66,02	0,89355	0,87228	1,3762	0,25720	114,642	117,054	2,412
79,01	0,86527	0,84645	1,3802	0,27376	118,140	119,420	1,280
93,10	0,83704	0,81818	1,3840	0,28574	122,222	122,865	0,643
100,00	0,82031	0,80292	1,3848	0,29175	124,546	124,546	0,000

II. — Titre de l'alcool éthylique : à 19,05 % en poids

0,00	0,97547	0,96932	1,3448	0,21900	103,167	105,083	1,916
17,95	0,95468	0,94175	1,3576	0,23308	106,186	108,578	2,392
24,20	0,94550	0,93255	1,3614	0,23747	107,233	109,795	2,562
54,69	0,90215	0,88346	1,3718	0,25712	113,190	115,717	2,527
83,31	0,85084	0,83170	1,3822	0,27993	120,240	121,258	1,018
100,00	0,82031	0,80292	1,3848	0,29175	124,546	124,546	0,000

III. — Titre de l'alcool éthylique : à 39,45 % en poids

0,00	0,95173	0,93788	1,3572	0,23366	106,620	110,378	3,758
15,15	0,93174	0,91414	1,3627	0,24306	109,390	112,540	3,150
33,21	0,89980	0,88243	1,3694	0,25595	113,330	115,786	2,456
60,33	0,86986	0,85140	1,3768	0,26998	117,450	118,920	1,470
87,05	0,82870	0,82010	1,3832	0,28460	121,930	122,740	0,810
100,00	0,82031	0,80292	1,3848	0,29175	124,546	124,546	0,000

IV. — *Titre de l'alcool éthylique : à 52,17 %*

Alcool propylique % en poids	Densités		Indices N	Réfrin- gences R	Volume mesuré Vm	Volume calculé Vc	Con- traction % Vc-Vm
	à 0°	à 20°					
0,00	0,92290	0,90857	1,3612	0,24364	110,064	113,671	3,607
9,98	0,91085	0,89650	1,3648	0,24932	111,547	114,738	3,191
21,34	0,90003	0,88305	1,3672	0,25445	113,242	115,978	2,736
46,81	0,87368	0,85518	1,3732	0,26652	116,934	118,754	1,820
62,25	0,85902	0,84050	1,3765	0,27332	118,974	120,447	1,471
79,36	0,84121	0,82338	1,3806	0,28172	121,450	122,297	0,847
100,00	0,82031	0,80292	1,3848	0,29175	124,546	124,546	0,000

V. — *Titre de l'alcool éthylique: à 65,69 %*

0,00	0,89300	0,87730	1,3640	0,25405	113,912	117,199	3,220
14,50	0,87466	0,86277	1,3676	0,26352	115,906	118,224	2,318
37,66	0,85520	0,83942	1,3722	0,27087	119,130	119,930	0,800
52,67	0,84793	0,82892	1,3755	0,27649	120,640	121,042	0,402
66,37	0,84002	0,82100	1,3784	0,28108	121,803	122,053	0,250
81,83	0,82872	0,81250	1,3829	0,28430	123,075	123,201	0,126
100,00	0,82031	0,80292	1,3848	0,29175	124,546	124,546	0,000

VI. — *Titre de l'alcool éthylique: à 80,18 %*

0,00	0,86030	0,84360	1,3648	0,26470	118,540	120,880	2,340
23,05	0,84130	0,82460	1,3695	0,27396	121,272	122,152	0,880
45,81	0,83825	0,81880	1,3744	0,27918	122,129	122,534	0,405
62,98	0,83160	0,81350	1,3776	0,28317	122,925	123,191	0,266
80,45	0,82782	0,81004	1,3809	0,28655	123,450	123,654	0,204
100,00	0,82031	0,80292	1,3848	0,29175	124,554	124,554	0,000

VII. — *Titre de l'alcool éthylique : à 92,20 %*

0,00	0,82878	0,81212	1,3631	0,27391	123,137	123,983	0,846
17,18	0,82226	0,81167	1,3668	0,27650	123,203	124,081	0,878
33,89	0,81975	0,81060	1,3706	0,27944	123,364	124,163	0,799
49,65	0,81935	0,80810	1,3721	0,28130	123,748	124,187	0,439
78,05	0,82350	0,80610	1,3808	0,28790	124,060	124,427	0,367
90,00	0,82125	0,80450	1,3820	0,28900	124,300	124,501	0,201
100,00	0,82031	0,80292	1,3848	0,29175	124,554	124,554	0,000

VIII. — Titre de l'alcool éthylique : à 99,08 %

Alcool propylique % en poids	Densités		Indices N	Réfrin- gences R	Volume mesuré Vm	Volume calculé Vc	Con- traction % Vc-Vm
	à 0°	à 20°					
0,00	0,80963	0,79188	1,3615	0,27912	125,865	125,765	0,100
28,26	0,81148	0,79355	1,3679	0,28360	126,012	125,406	0,606
39,59	0,81293	0,79493	1,3706	0,28495	125,800	125,268	0,532
49,89	0,81832	0,79607	1,3725	0,28570	125,616	125,148	0,468
71,40	0,81652	0,79852	1,3784	0,28900	125,237	124,890	0,347
90,02	0,81846	0,80102	1,3833	0,29141	124,870	124,660	0,210
100,00	0,82031	0,80292	1,3848	0,29175	124,554	124,554	0,000

TABLEAUX

DONNANT LA DENSITÉ, L'INDICE DE RÉFRACTION, LA RÉFRINGENCE ET LA VARIATION DE VOLUME DE MÉLANGES D'ALCOOL ISOBUTYLIQUE, D'EAU ET D'ALCOOL ÉTHYLIQUE.

I. — Titre de l'alcool éthylique : à 0° % en poids

Alcool isobutylique % en poids	Densités		Indices N	Réfrin- gences R	Volume mesuré Vm	Volume calculé Vc	Con- traction % Vc-Vm
	à 0°	à 20°					
(eau pure)							
0,00	0,99868	0,99823	1,3330	0,20647	100,180	100,180	0,000
2,64	0,99582	0,99412	1,3356	0,20820	100,590	100,810	0,220
9,45	0,98618	trouble	»	»	»	»	»
83,36	trouble	0,83724	1,3917	0,28434	119,440	120,430	0,900
84,65	0,84910	0,83367	1,3922	0,28579	119,950	120,640	0,690
89,90	0,83615	0,82300	1,3930	0,28996	121,500	121,920	0,420
100,00	0,81810	0,80406	1,3940	0,29754	124,360	124,360	0,000

II. — Titre de l'alcool éthylique : à 4,206 %

0,00	0,99208	0,99064	1,3348	0,20669	100,940	101,260	0,320
8,40	0,98477	0,97994	1,3421	0,21509	102,050	103,200	1,150

III. — *Titre de l'alcool éthylique : à 10,65 %*

Alcool isobutylique % en poids	Densités		Indices N	Réfrin- gences R	Volume mesuré Vm	Volume calculé Vc	Con- traction % Vc-Vm
	à 0°	à 20°					
0,00	0,98209	0,98050	1,3392	0,21218	101,988	102,928	0,940
9,90	0,97746	0,97072	1,3488	0,22097	103,015	105,050	2,035
85,33	0,83791	0,82678	1,3916	0,28771	120,950	121,213	0,260
88,10	0,83555	0,82023	1,3920	0,29031	121,916	121,800	0,116
100,00	0,81810	0,80406	1,3940	0,29754	124,360	124,360	0,000

IV. — *Titre de l'alcool éthylique : à 19,05 %*

0,00	0,97547	0,96932	1,3448	0,21900	103,580	105,095	1,515
15,01	0,95690	0,94411	1,3576	0,23234	106,164	108,040	1,876
26,70	trouble	0,92480	1,3639	0,23358	108,130	110,275	2,145
81,49	0,84213	0,83380	1,3889	0,28358	119,933	120,830	0,897
88,40	0,83580	0,82255	1,3915	0,28918	121,570	122,137	0,567
100,00	0,80406	0,81810	1,3940	0,29754	124,360	124,360	0,000

V. — *Titre de l'alcool éthylique : à 30,20 %*

0,00	0,96756	0,95298	1,3523	0,22705	104,934	107,976	3,042
19,37	0,93514	0,92650	1,3631	0,23998	107,912	111,155	3,243
34,01	0,91030	0,89543	1,3693	0,25055	111,677	113,549	1,872
56,70	trouble	0,86950	1,3795	0,26254	115,000	117,470	2,470
70,60	0,85514	0,84050	1,3858	0,27299	118,976	119,684	0,708
81,22	0,84150	0,82825	1,3881	0,28497	120,722	121,300	0,578
100,00	0,81810	0,80406	1,3940	0,29754	124,368	124,368	0,000

VI. — *Titre de l'alcool éthylique : à 39,48 %*

0,00	0,95173	0,93788	1,3572	0,23366	110,370	106,620	3,750
14,25	0,92811	0,91565	1,3637	0,24396	111,970	109,212	2,758
35,43	0,89916	0,88537	1,3720	0,25669	115,332	112,946	2,386
52,02	0,87718	0,86223	1,3792	0,26814	117,650	116,050	1,600
64,64	0,86060	0,84634	1,3836	0,27607	119,422	118,154	1,268
74,81	0,84806	0,83208	1,3874	0,28310	120,840	120,180	0,660
100,00	0,81810	0,80406	1,3940	0,29754	124,368	124,368	0,000

VII. — *Titre de l'alcool éthylique : à 52,17 %*

Alcool isobutylique % en poids	Densités		Indices N	Réfrin- gences R	Volume mesuré Vm	Volume calculé Vc	Con- traction % Vc-Vm
	à 0°	à 20°					
0,00	0,92291	0,90857	1,3612	0,24364	110,060	113,655	3,595
36,30	0,88041	0,86215	1,3742	0,26500	115,990	117,545	1,555
48,88	0,86727	0,85188	1,3754	0,26904	117,387	118,850	1,463
68,58	0,84780	0,83305	1,3852	0,28144	120,040	121,000	0,960
100,00	0,81880	0,80406	1,3940	0,29754	124,368	124,368	0,000

VIII. — *Titre de l'alcool éthylique : à 65,69 %*

0,00	0,89300	0,87731	1,3640	0,25405	117,135	113,985	3,150
21,95	0,87414	0,85833	1,3712	0,26429	118,725	116,505	2,220
44,01	0,85692	0,84125	1,3781	0,27414	119,898	118,870	1,028
76,78	0,83342	0,81821	0,3870	0,28874	122,688	122,215	0,473
89,98	0,8240	0,80955	1,390	0,29287	123,638	123,380	0,258
100,00	0,81880	0,80406	1,3940	0,29754	124,368	124,368	0,000

IX. — *Titre de l'alcool éthylique : à 80,184 %*

0,00	0,86029	0,84360	1,3648	0,26471	120,885	118,540	2,345
24,01	0,84823	0,83183	1,3719	0,27311	121,720	120,215	1,505
36,23	0,84203	0,82596	1,3758	0,27780	122,146	121,070	1,076
49,55	0,83609	0,82064	1,3805	0,28320	122,615	121,856	1,759
75,03	0,82769	0,81153	1,3881	0,29286	123,490	123,225	0,265
100,00	0,81810	0,80406	1,3940	0,29754	124,368	124,368	0,000

X. — *Titre de l'alcool éthylique : à 95,70 %*

0,00	0,81878	0,80212	1,3618	0,27639	124,888	124,668	0,220
20,09	0,81822	0,80178	1,3684	0,28094	124,730	124,720	0,010
33,25	0,81793	0,80160	1,3728	0,28407	124,710	124,750	0,040
52,20	0,81690	0,80172	1,3792	0,28825	124,618	124,730	0,112
59,12	0,81710	0,80182	1,3824	0,28895	124,580	124,715	0,125
71,02	0,81760	0,80210	1,3835	0,29194	124,518	124,670	0,152
100,00	0,81810	0,80406	1,3940	0,29754	124,368	124,368	0,000

XI. — *Titre de l'alcool éthylique : à 99,80 %*

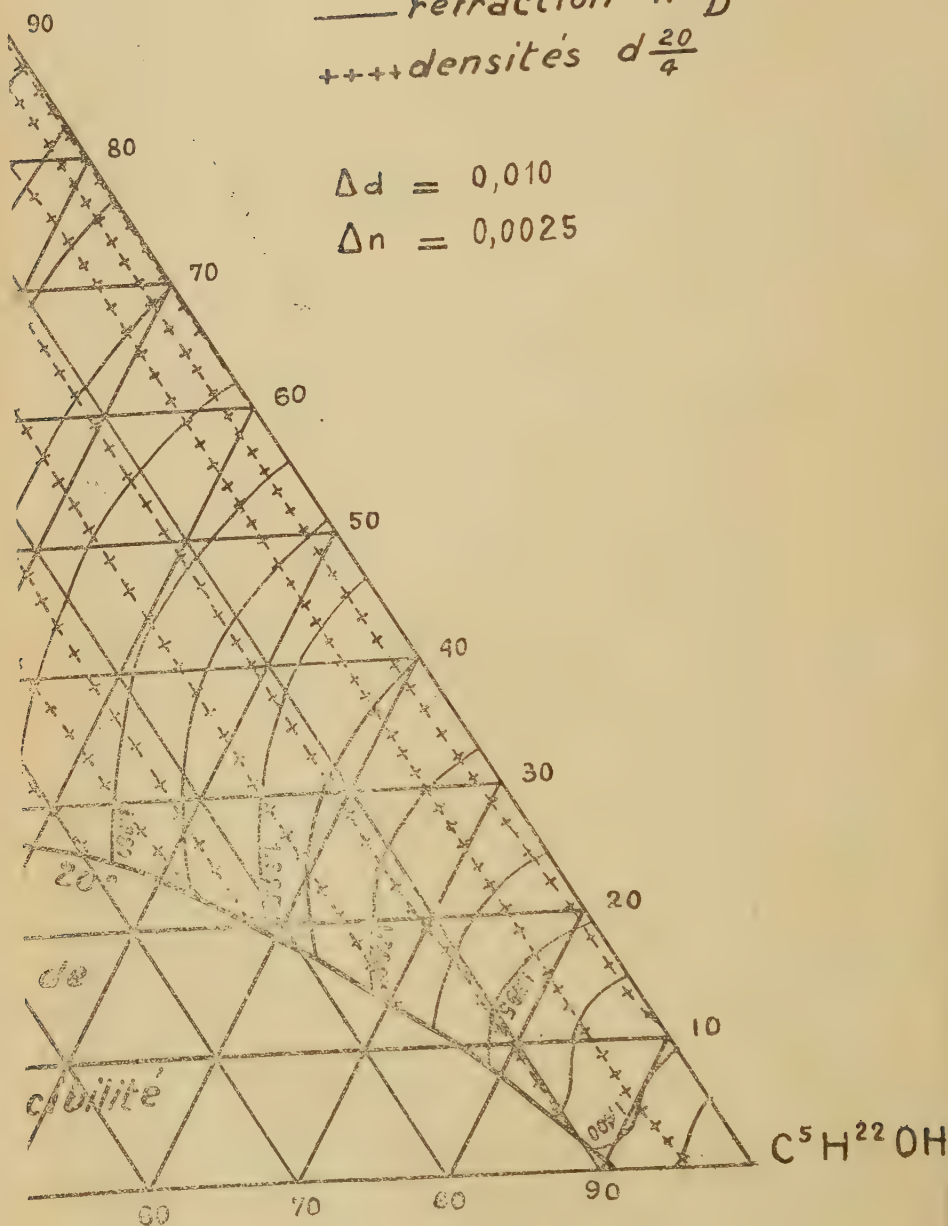
0,00	0,80963	0,79188	1,3615	0,27912	125,760	126,000	0,240
29,92	0,81170	0,79548	1,3710	0,28503	125,330	125,700	0,370
59,95	0,81487	0,79891	1,3820	0,29129	124,920	125,170	0,250
81,20	0,81882	0,80174	1,3885	0,29443	124,625	124,725	0,100
94,52	0,81822	0,80320	1,3935	0,29746	124,430	124,500	0,070
100,00	0,81810	0,80406	1,3940	0,29754	124,368	124,368	0,000

$\text{C}^5\text{H}^{22}\text{OH}$

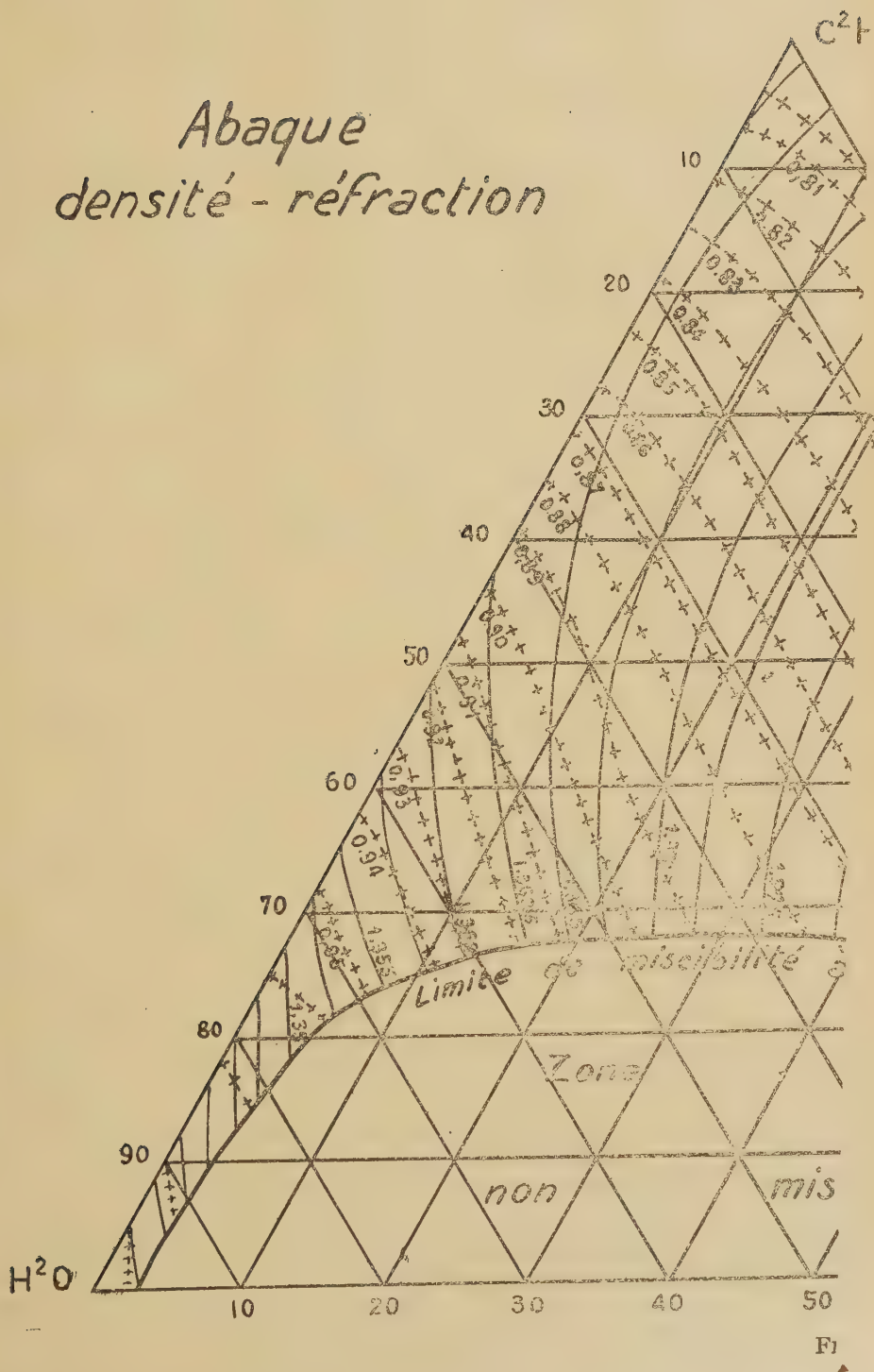
— réfraction n_D^{20}
++++ densités $d_{\frac{20}{4}}$

$$\Delta d = 0,010$$

$$\Delta n = 0,0025$$



Abaque densité - réfraction



TABLEAUX

DONNANT LA DENSITÉ, L'INDICE DE RÉFRACTION, LA RÉFRINGENCE ET LA VARIATION DE VOLUME DE MÉLANGES D'ALCOOL AMYLIQUE, D'EAU ET D'ALCOOL ÉTHYLIQUE.

I. — Titre de l'alcool éthylique : à 0 % en poids

Alcool i-amylique % en poids	Densités		Indices N $\frac{20}{d}$	Réfrin- gences R	Volume mesuré Vm	Volume calculé Vc	Con- traction % Vc-Vm
	à 0°	à 20°					
(eau pure)							
0,00	0,99986	0,99823	1,3330	0,20647	100,180	100,180	0,000
1,65	0,99724	0,98572	1,3348	0,20970	101,450	100,550	0,900
91,59	trouble	0,82937	1,4036	0,29470	121,210	120,570	0,640
100,00	0,82648	0,81212	1,4068	0,30296	123,134	123,134	0,000

II. — Titre de l'alcool éthylique : à 5,16 %

0,00	0,99155	0,98839	1,3355	0,20902	101,070	101,520	0,440
2,41	0,98866	0,98033	1,3389	0,21325	102,000	101,980	0,060

III. — Titre de l'alcool éthylique : à 9,51 %

0,00	0,98504	0,98,244	1,3392	0,21290	101,780	102,640	0,860
2,433	0,98363	0,98002	1,3426	0,21500	102,040	103,180	1,140
90,15	0,84333	0,82875	1,4034	0,29370	120,660	121,100	0,440
100,00	0,82648	0,81212	1,4068	0,30295	123,124	123,124	0,000

IV. — Titre de l'alcool éthylique : à 15,80 %

0,000	0,97887	0,97400	1,3440	0,21748	102,670	104,270	1,660
2,805	0,97760	0,97130	1,3470	0,21982	102,950	104,800	1,850

V. — Titre de l'alcool éthylique : à 20,09 %

0,00	0,97435	0,96820	1,3454	0,21970	103,270	105,380	2,110
3,13	0,97300	0,96452	1,3485	0,22338	103,680	105,940	2,960
88,57	trouble	0,83028	1,4038	0,29443	120,440	121,250	0,380
100,00	0,82648	0,81212	1,4068	0,30295	123,134	123,134	0,000

VI. — Titre de l'alcool éthylique : à 31,22 %

Alcool iamylique % en poids	Densités		Indices N	Réfrin- gences R	Volume mesuré Vm	Volume calculé Vc	Con- traction % Vc-Vm
	à 0°	à 20°					
0,00	0,96360	0,95204	1,3530	0,22770	105,043	108,260	3,230
14,168	trouble	0,92748	1,3616	0,23890	107,800	110,360	2,560
87,30	trouble	0,83132	1,4018	0,29278	120,280	121,250	0,970
92,38	0,83760	0,82338	1,4045	0,29742	121,450	122,000	0,550
100,00	0,82648	0,81212	1,4068	0,30295	123,134	123,134	0,000

VII. — Titre de l'alcool éthylique : à 41,97 %

0,00	0,94395	0,93086	1,3585	0,23616	107,430	111,060	3,630
19,02	0,91315	0,89990	1,3682	0,25036	111,200	113,360	2,300
32,00	0,89900	0,88576	1,3745	0,25784	112,900	114,950	2,050
83,52	0,84460	0,83040	1,4004	0,29219	120,400	121,150	0,750
100,00	0,82648	0,81212	1,4068	0,30295	123,134	123,134	0,000

VIII. — Titre de l'alcool éthylique : à 47,28 %

0,00	0,93422	0,91948	1,3604	0,24030	108,750	112,440	3,690
13,50	0,91530	0,90068	1,3666	0,24910	111,030	113,880	2,850
33,93	0,89126	0,87680	1,3765	0,26210	114,050	115,960	1,910
42,81	trouble	0,86806	1,3792	0,26651	115,200	117,020	1,820
73,36	trouble	0,83775	1,3955	0,28642	119,370	120,290	0,920
89,64	0,83752	0,82337	1,4045	0,29708	121,450	122,180	0,720
100,00	0,82648	0,81212	1,4068	0,30295	123,134	123,134	0,000

IX. — Titre de l'alcool éthylique : à 69,24 %

0,00	0,90510	0,88895	1,3623	0,24968	112,500	115,800	3,300
32,24	0,87760	0,85964	1,3758	0,26678	116,330	118,060	1,730
68,16	0,85100	0,83305	1,3920	0,28585	120,050	120,800	0,750
100,00	0,82648	0,81212	1,4068	0,30295	123,134	123,134	0,000

X. — Titre de l'alcool éthylique : à 74,70 %

0,00	0,87148	0,85528	1,3648	0,26122	116,940	119,550	2,610
15,16	0,86868	0,85065	1,3695	0,26681	118,110	120,280	2,170
30,20	0,85368	0,83748	1,3786	0,27568	119,410	120,780	1,370
48,08	0,84092	0,82838	1,3842	0,28245	120,720	121,280	0,560
66,12	0,83790	0,82080	1,3924	0,29036	121,730	121,980	0,250
84,90	0,82968	0,81746	1,4012	0,29745	122,330	122,500	0,170
100,00	0,82648	0,81212	1,4068	0,30296	123,134	123,134	0,000

XI. — *Titre de l'alcool éthylique : à 83,20 %*

Alcool iamylique % en poids	Densités		Indices N	Réfrin- gences R	Volume mesuré Vm	Volume calculé Vc	Con- traction % Vc-Vm
	à 0°	à 20°					
0,00	0,84208	0,83586	1,3622	0,26550	119,640	121,750	2,110
32,99	0,84060	0,82562	1,3776	0,27904	121,120	122,060	0,940
66,20	0,83205	0,81806	1,3916	0,29076	122,250	122,050	0,200
100,00	0,82648	0,81212	1,4068	0,30296	123,134	123,134	0,000

XII. — *Titre de l'alcool éthylique : à 90,35 %*

0,00	0,83334	0,81732	1,3634	0,27167	122,350	123,770	1,420
39,41	0,82890	0,81345	1,3804	0,28511	122,940	122,760	0,180
60,48	0,82826	0,81310	1,3894	0,29002	123,000	122,690	0,310
100,00	0,82648	0,81212	1,4068	0,30295	123,134	123,134	0,000

XIII. — *Titre de l'alcool éthylique : à 99 %*

0,00	0,80908	0,79188	1,3614	0,27952	126,100	126,100	0,000
19,22	0,81280	0,79670	1,3712	0,28467	125,520	125,380	0,140
39,48	0,81412	0,79805	1,3790	0,28958	125,230	124,720	0,510
56,42	0,82060	0,80456	1,3905	0,29492	124,290	124,200	0,092
76,25	0,82320	0,80852	1,3955	0,29684	123,680	123,570	0,110
86,72	0,82408	0,80941	1,4008	0,30044	123,550	123,240	0,310
100,00	0,82648	0,81212	1,4068	0,30296	123,134	123,134	0,000

APPLICATIONS PRATIQUES

CONSTRUCTION D'UNE ABAQUE

L'étude méthodique que nous avons entreprise, des densités et des indices de réfractions de nos solutions hydro-alcooliques avait un but pratique. Nous avons voulu rassembler des données numériques en vue de nos recherches. Nous nous sommes proposés, en effet, de

construire pour l'alcool amylique, avec les courbes d'iso-intensités et d'isoindices, superposées sur les mêmes triangles, des abaques susceptibles, ultérieurement, de nous servir, pour l'analyse rapide de mélanges hydro-alcooliques de composition inconnue, d'huiles de fusel par exemple.

Etant donné un de ces mélanges ternaires, il suffirait donc de déterminer deux de ses constantes, sa densité et son indice, par exemple, puis de se reporter à l'abaque; l'intersection des courbes d'isodensités et d'isoindices donnant la composition en poids pour cent des trois constituants du mélange.

Nous avons donc construit sur du papier graphique un grand diagramme de 50 cmc. de côté, dont nous donnons ici la réduction sur du papier Poulenc de 20 cm. de côté. Le côté du grand triangle est divisé en m/m , donc divisé en 500 parties. Nous pouvons donc, sur le côté, mesurer des différences de $1/2 m/m$, ce qui correspond à des différences de concentrations de 0,1 %.

L'intervalle Δd entre les lignes d'isodensités est de 15 à 25 m/m , soit en moyenne de 20 m/m . On peut donc évaluer $1/30$ à $1/50$ d'unité. Cela nous fait une précision de l'ordre de $1/10^4$. Nous avons bien donné, dans nos tableaux, la cinquième décimale, mais elle n'était qu'approchée. Donc, la précision de notre graphique est suffisante pour la mesure des densités.

Pour la mesure des indices, l'intervalle entre les lignes d'isoindice varie de 10 à 30 m/m .

Donc, nous avons, dans la mesure des indices, une précision qui est de 0,00005 à 0,00001 dN. Comme notre appareil ne nous donne que la quatrième décimale, la précision de notre graphique dépasse celle de nos mesures.

Cependant, nous n'irons pas si loin et nous nous contenterons, pour la mesure de nos concentrations, d'une précision de 0,25 %.

Pour déterminer la composition d'un mélange, connaissant sa densité $d \frac{20}{4}$ et son indice: $n \frac{20}{d}$:

1° On cherche sa position dans le réseau d/n ;

2° Cette position étant connue, on relève les coordonnées du point dans le réseau des concentrations.

Ce procédé qui a donné de bons résultats avec d'autres mélanges ne nous a pas donné pleinement satisfaction. Dans le cas de l'alcool isoamylique, nous constatons que les lignes n et d se coupent nettement dans le cas des teneurs élevées en alcool, mais qu'elles sont presque parallèles pour les mélanges riches en eau.

Ce procédé d'analyse ne nous donne de bons résultats que pour les mélanges qui renferment moins de 60 % d'eau, en poids, environ. Au-dessus de cette valeur, nous ne pouvons avoir une précision aussi grande.

Nous avons donc songé à déterminer une autre propriété des mélanges hydroalcooliques qui soit susceptible de nous donner une meilleure abaque, et nous avons entrepris l'étude des propriétés électriques et des tensions superficielles de nos solutions.

CHAPITRE III

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES ET DES TENSIONS SUPERFICIELLES DE NOS SOLUTIONS

Au cours des chapitres précédents, nous avons commencé l'étude des liquides ternaires, et nous avons montré que les propriétés de ces différents liquides ne varient pas toujours proportionnellement à leur composition centésimale, mais que la plus ou moins grande miscibilité des constituants influe sur ces propriétés.

Nous avons voulu étudier ensuite les propriétés électriques, puis les tensions superficielles de nos mélanges. Pourquoi avons-nous songé à ces deux propriétés ? Pour des raisons pratiques et théoriques. Si nous admettons, en effet, que les modifications des propriétés de nos liquides correspondent, peut-être, à des modifications de l'état moléculaire des éléments dissous, les phénomènes électriques et les actions de tensions superficielles étant sous la dépendance de l'état moléculaire, doivent donc éprouver des variations correspondantes aux variations de solubi-

lité et les courbes de niveau obtenues pourront nous permettre de modifier notre abaque.

I. — POUVOIR INDUCTEUR SPECIFIQUE

A. — NOTIONS THÉORIQUES

Nous savons que MM. Nernst et Thomson (1) ont été, et par des voies différentes, conduits à relier le pouvoir de dissociation d'un solvant à sa constante diélectrique, et la relation qu'ils ont établie est la règle de Nernst-Thomson. L'eau, par exemple, a un grand pouvoir de dissociation, en même temps qu'une constante diélectrique élevée. L'introduction dans un liquide d'une substance à grand pouvoir diélectrique doit tendre à diminuer l'attraction électrique entre deux particules chargées d'électricité, puisque la loi électrique de l'attraction entre deux charges e : à une distance r , dans un milieu de pouvoir K , est donnée par :

$$F = \left(\frac{e \times e}{K \times r^2} \right)$$

Nous devons remarquer que l'on a trouvé de nombreuses exceptions, de telle sorte que la règle de Nernst-Thomson ne semble guère avoir que la valeur d'une généralisation qualitative.

D'un autre côté, nous savons que Maxwell a établi une relation entre les propriétés optiques d'un corps homogène et ses propriétés électriques, relation qui relie le pouvoir réfringent de ce corps et son pouvoir inducteur spécifique :

$$K = n^2$$

Cette relation, établie en partant des considérations théoriques, ne se vérifie bien, nous devons l'avouer, que

(1) NERNST. *Zeits. f. Phys. Chem.*, t. 13, 1894, p. 551.

lorsque K et n sont mesurés pour des ondes de même période.

Après avoir étudié le pouvoir réfringent de nos solutions, nous devions, tout naturellement, songer ensuite à étudier leurs propriétés diélectriques, puisqu'il existe une relation entre les deux.

Les travaux de M. Barbillon (1) sur la dispersion électrique et, plus récemment, les recherches magistrales de M. Granier (2) ont confirmé l'hypothèse que le pouvoir inducteur spécifique d'une solution de liquides organiques peut être considérée comme la somme de deux pouvoirs inducteurs :

$$K = K_1 + K_2$$

Dans cette somme, K_1 est sensiblement égal à n^2 . Comme n^2 , le carré de l'indice de réfraction est toujours très voisin de 2, K_1 est sensiblement constant. K_2 , lui est proportionnel au nombre des ions (OH) libres dans la solution. Si donc, dans un mélange d'eau et de liquides organiques, le voisinage de l'état critique de miscibilité entraîne une augmentation, ou une diminution du nombre des ions (OH), nous devons constater une perturbation des pouvoirs inducteurs.

B. — MODE OPÉRATOIRE

Pour faire cette étude, nous avons employé la méthode du Pont de Wien, modifiée par M. Granier.

Les mesures des pouvoirs inducteurs effectuées jusqu'ici comportaient, pour la plupart, l'emploi d'ondes électriques amorties, mais les irrégularités de fonctionnement des générateurs, la difficulté d'obtention des résonances et de leur mise en évidence rendaient ces méthodes impossibles dans le cas qui nous occupe. Nous avons donc fait

(1) BARBILLON. Thèse, Paris, 1888.

(2) GRANIER. Thèse doctorat, Paris, 1924.

appel aux ondes entretenues, qui nous donnent plus de précision, au point de vue électrique du moins.

Nous avons adopté la longueur d'onde de cinquante mètres environ, et cela pour deux raisons.

a) *Conductibilité.* — Les liquides étudiés, l'eau surtout, en dépit de toutes les précautions que nous avons prises, ont une certaine conductibilité. Il en résulte, pour une tension donnée, un courant qui trouble les mesures, et qui est indépendant de la fréquence.

Le courant de capacité qui sert à nos mesures est, au contraire, proportionnel à la fréquence; notre intérêt est donc d'opérer à haute fréquence. Soit un liquide de pouvoir inducteur K , de résistivité φ placé entre deux lames métalliques de surface S , en face l'une de l'autre, à une distance e . La capacité et la résistivité de l'ensemble sont données par les formules:

$$C = K \frac{S}{4 \pi e} \text{ et } R = \frac{e}{S} \times \varphi$$

Sous une tension efficace U , à la fréquence f , les courants de capacité et de conduction qui prennent naissance ont pour intensité:

$$I_1 = 2 \pi f C U = \frac{f K S U}{2 e}$$

$$I_2 = \frac{U}{R} = \frac{S U}{\varphi e}$$

Le rapport entre ces deux quantités caractérise la qualité du condensateur: plus il est élevé, plus le courant perturbateur, dû aux fuites, est négligeable par rapport au courant à mesurer. Nous représenterons ce rapport par

$$\frac{I_1}{I_2} = \text{Tg. } \varphi = \frac{2}{1} K \varphi f$$

Par exemple, pour une eau distillée ordinaire, nous avons $K = 80$ et $\varphi : 1/10'$ en C. G. S. E. S,

Les valeurs de $tg. \varphi$ sont alors données dans le tableau :

$f.$ par sec	λ en mètres	$tg \varphi$
1.000	300.000	0,005
100.000	3.000	0,5
1.000.000	300	5
10.000.000	30	50
100.000.000	3	500

Donc, il est impossible de se servir de fréquences acoustiques, et seules les ondes d'une longueur inférieure à 100 mètres permettent des mesures faciles. Pour les ondes de 3 m., le courant de fuite est pratiquement nul. On ne peut, cependant, aller trop loin dans cette voie, à cause du phénomène de la dispersion.

b) *La dispersion.* — Le phénomène de la dispersion des ondes électro-magnétiques par les liquides, et l'absorption de ces ondes qui en est la conséquence, nous empêchent d'aller trop loin. Le pouvoir inducteur, égal au carré de l'indice de réfraction, est, pour une fréquence déterminée, fonction de la longueur d'onde. Pour les fréquences de l'optique, il est voisin de 2 ou 3, mais atteint des valeurs beaucoup plus élevées avec les fréquences de la T. S. F. Pour l'eau, par exemple, il passe de 1,77 à 80; pour l'alcool, de 1,86 à 26, etc... Et la zone de passage intéresse, dans bien des cas, des ondes de quelques centimètres ou de quelques mètres de longueur. Il nous faut donc éviter les ondes trop courtes. Bien des mesures effectuées jusqu'ici (par Nernst en particulier, en ondes amorties de 50 à 75 c^m) ne présentent aucun intérêt parce qu'effectuées en pleine bande d'absorption. Pour que nos résultats échappent à ce reproche, il nous faut opérer avec des ondes d'une longueur supérieure à 20 m. au moins. Les nombres obtenus seront alors évidemment valables pour toutes les fréquences inférieures, et même pour le courant continu.

Donc, pour éviter les effets de la conduction et de la dispersion, nous opérerons avec des ondes de longueur moyenne, soit 50 m. environ et nous purifierons soigneusement nos liquides. Nos alcools ont été soigneusement déshydratés, puis rectifiés et conservés dans des tubes en verre Pyrex. L'eau fut distillée deux fois, dans un ballon de quartz et les vapeurs condensées dans un serpentin en argent. Le distillat était conservé dans un ballon de Pyrex.

c) *Montage de l'installation.* — Notre installation comporte un poste émetteur et un poste récepteur, placés dans la même salle, mais à une dizaine de mètres l'un de l'autre.

L'oscillateur I à lampes triodes émet des ondes entretenues de 50 m. de long (fréquence 6.000.000). Le récepteur II, fondé sur le même principe, qui les reçoit, est le siège de battements qui résultent de la combinaison de l'onde incidente et de son onde propre. Le récepteur est relié au condensateur à étudier, C, et à un condensateur variable D. Le premier étant vide, au début, on règle le deuxième de telle sorte que la note du son de battement devienne de plus en plus grave, puis disparaisse lorsque I et II sont à l'unisson.

Pour faire une mesure, on commence par remplir le condensateur C du liquide à étudier: l'unisson disparaît et on le fait réapparaître en agissant sur le condensateur D et en s'aidant des sons de battement. La diminution de la capacité de D est alors égale à l'augmentation de la capacité de C. On déduit de cette variation le pouvoir inducteur du liquide, non par le calcul, à l'aide des dimensions géométriques de C, ce qui nécessiterait des calculs fastidieux et peu sûrs, mais en étalonnant l'appareil au moyen de liquides de pouvoirs inducteurs connus.

La question importante, au point de vue électrique, était la stabilité de nos longueurs d'ondes. Pour réaliser cette condition, on a choisi des sources de courant très puissantes, des lampes bien sélectionnées, et les mesures

n'étaient faites qu'après une demi-heure de fonctionnement préliminaire, pendant laquelle on vérifiait la fixité des sons de battement.

Pour éviter les perturbations dues à la capacité du corps de l'observateur, les commandes se faisaient à distance, et l'écoute par un haut-parleur.

L'oscillateur émetteur I est monté suivant le schéma ci-joint. E est une bobine, F, un condensateur de 0, 1 m μ , G, une deuxième bobine dont le couplage avec E est variable à volonté. La source d'énergie est une dynamo à deux collecteurs donnant 8 à 750 volts en charge, et entraînée par un moteur asynchrone triphasé. Du côté basse tension, elle travaille en parallèle avec une batterie d'accumulateurs tampons de 4 éléments de 60 ampères-heures. Du côté haute tension, elle est shuntée par 4 condensateurs de 2 μ F et 250 volts montés en série. La lampe employée est une lampe triode du type courant en T. S. F.

Le récepteur II comporte, dans son circuit oscillant, une bobine H et deux condensateurs connectés en parallèles: le condensateur C est destiné à recevoir le liquide à étudier, et le condensateur D variable. Le condensateur C possède deux armatures parallèles, maintenues à distance constante. Le condensateur D, d'une capacité maxima de 0,2 μ F, est manœuvré à distance par l'intermédiaire d'un démultiplicateur, et un miroir fixé sur son axe permet la lecture à distance au moyen d'un spot. Un condensateur I, de 0,15 μ F, associé avec une résistante J de 5 mégohms, assure la détection. La réaction du circuit plaque sur le circuit grille se fait au moyen d'une bobine K, qui peut se coupler au moins avec la bobine H.

Le primaire du transformateur L est shunté par un condensateur M intercalé dans le circuit de la première plaque, tandis que son secondaire est relié à la deuxième grille. Le haut-parleur N est en série dans le circuit de la deuxième plaque.

Les sources d'énergie sont, pour le récepteur, un accumulateur de 6 volts et 75 ampères-heures, et deux accumulateurs de 80 volts, à prises multiples. Les lampes sont du type des lampes Odion de la T. S. F. Le couplage entre les oscillateurs A et B a lieu par l'intermédiaire d'un circuit

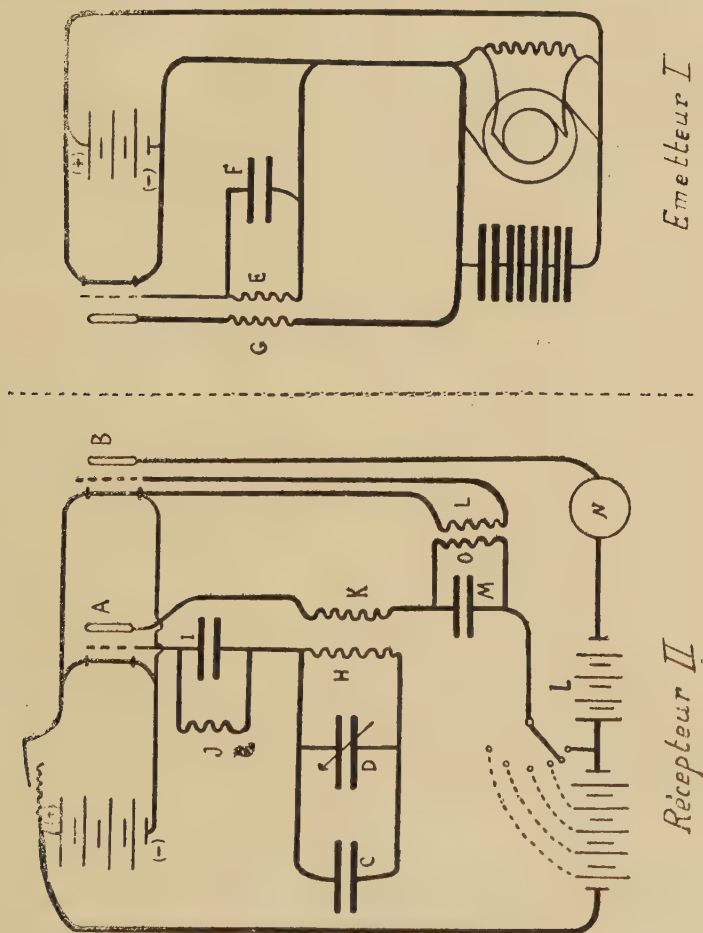


FIG. 25

supplémentaire contenant deux bobines O et K, la première disposée à quelques centimètres de la bobine L, la seconde à une distance de la bobine H variant entre 50 cm et 2 m.,

suivant les cas. L'action du circuit I sur le circuit II est très faible et il n'y a pas lieu de craindre une synchronisation forcée au voisinage de l'unisson. Bien que cette action soit faible, avec la puissance du haut-parleur, elle est largement suffisante.

d) *Résultats de nos mesures.* — Nous avons étudié ainsi des mélanges d'eau avec l'alcool éthylique, puis avec l'alcool isobutylique et isoamylique, puis des mélanges ternaires, eau/alcool éthylique/alcool supérieur.

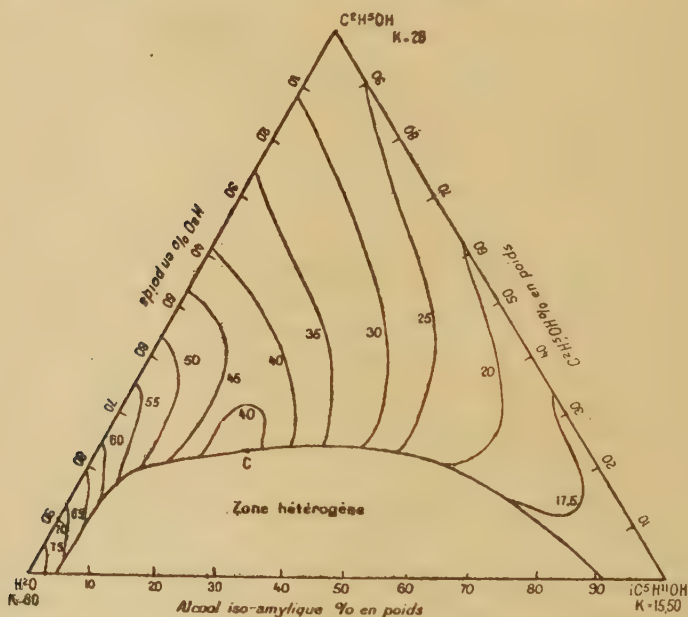


FIG. 26

Pouvoirs inducteurs spécifiques des mélanges d'eau, alcool éthylique, alcool isobutylique.

Nous donnerons, dans un autre travail, le tableau complet des résultats numériques que nous avons obtenus. Ces résultats nous ont permis de construire les deux triangles ci-joints qui donnent des variations observées une représentation exacte.

e) *Etude des résultats numériques.* — Dans les graphiques ci-joints, nous avons tracé les courbes de niveau de ces nappes, en projection sur le plan du triangle figuratif habituel. Nous constatons, par l'étude de ces graphiques, que les nappes présentent une pente allant du sommet eau (pouvoir inducteur 80), en s'abaissant vers le côté des alcools.

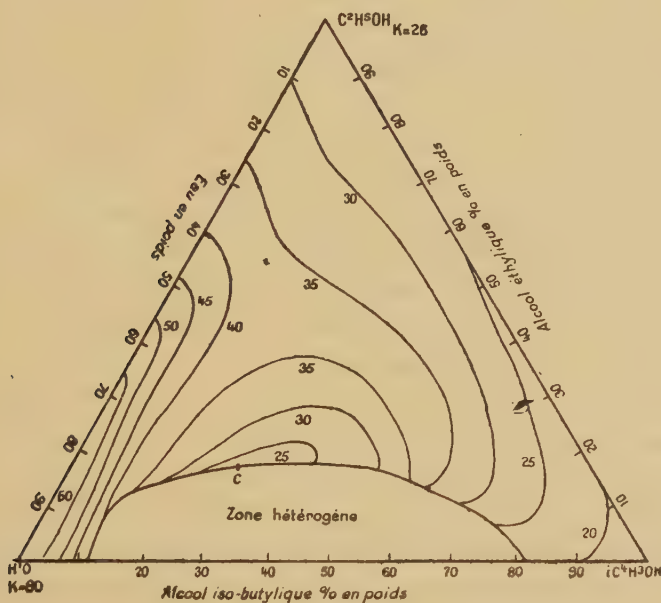


FIG. 27

Pouvoirs inducteurs spécifiques des mélanges d'eau, alcool éthylique, alcool isoamylique

Nous remarquerons que les solutions conjuguées, au voisinage du point critique tout au moins, ont sensiblement le même pouvoir inducteur; si l'on s'éloigne de cette zone, il n'en est plus de même. Si nous nous reportons à ce que nous avons dit, au début de ce chapitre, que le pouvoir inducteur serait fonction du nombre des ions (OH) libres dans la solution, et en admettant la théorie de l'association moléculaire des liquides, nous voyons que le degré d'as-

sociation (ou de dissociation) devrait être sensiblement le même dans les solutions conjuguées, voisines de l'état critique, sans que nous puissions le mesurer avec précision. Nous voyons également que, dans la zone critique, les variations du pouvoir inducteur avec la concentration sont assez faibles: donc, le nombre des ions (OH) serait sensiblement constant.

Comparons maintenant ces deux graphiques à ceux que nous avons donnés précédemment et qui représentent les variations d'indices de réfractions de ces mêmes mélanges. Partons, par exemple, d'un mélange renfermant 50 % d'alcool éthylique et 50 % d'alcool isoamylique, et ajoutons-lui des quantités croissantes d'eau: au fur et à mesure de notre addition, nous constaterons une diminution progressive de l'indice de réfraction et une augmentation du pouvoir inducteur de ces mélanges. Il en serait de même dans le cas de l'alcool butylique.

ques, K n'est pas égal à n^2 : K n'est même pas une fonction croissante de n , mais bien de $1/n$.
croissante de N , mais bien de $1/N$.

Nous n'aurons pas la prétention de dire que nos recherches infirment la théorie électromagnétique de la lumière (nous savons, du reste, que la formule de Maxwell ne se vérifie exactement que dans des limites très étroites), mais nous ne pensons point que l'on ait déjà signalé des cas dans lesquels les résultats expérimentaux soient inverses des résultats théoriques.

II. — TENSIONS SUPERFICIELLES

A. — *Etude théorique*

Les physiciens ont observé depuis longtemps déjà que la surface libre d'un liquide n'est pas rigoureusement plane, mais qu'elle présente une certaine courbure au point où elle se raccorde avec les parois des vases. Le phénomène

est particulièrement net lorsque le liquide est enfermé dans un tube étroit, ou bien lorsqu'une petite masse de liquide est abandonnée à elle-même, soit au contact d'une paroi plane (large goutte), soit au sein d'un autre fluide. Dans ce dernier cas, en particulier, la masse liquide tend à prendre une forme rigoureusement sphérique. Si nous remarquons que la sphère est, de tous les solides géométriques, celui qui présente, pour le même volume, la surface la plus faible, nous pourrions encore définir le phénomène précédent en disant que les liquides, abandonnés à eux-mêmes, tendent à réduire leur surface libre. Suivant l'image de Segner, tout se passe comme s'ils étaient recouverts d'une membrane élastique tendue.

On explique ce phénomène en faisant appel à l'hypothèse des attractions moléculaires. Soit une molécule A, située à la surface du liquide. Cette molécule oscille autour du centre de sa sphère d'activité moléculaire, sphère dont le rayon est de l'ordre du μ , et qui est limitée par les chocs des molécules voisines. Chaque molécule, en outre, est soumise à l'attraction de ses voisines. Dans le cas d'une molécule isolée dans la masse, l'ensemble de ces forces d'attraction a une résultante nulle. Pour une molécule A, située à la surface, toute la portion supérieure de la sphère subit l'attraction, bien faible, des molécules gazeuses supérieures; toute la portion située sous la surface subit l'attraction, bien plus forte, des molécules liquides. Pour cette molécule, les forces d'attraction, ou de cohésion, ont une résultante dirigée vers l'intérieur, et normale à la surface. C'est à cette résultante qu'est dû l'état spécial de la couche superficielle du liquide, c'est à elle qu'est due la « Tension superficielle ».

Cette tension dépend de la nature du liquide.

A température constante, elle reste constante par unité de surface, lorsque la surface libre varie, pourvu que le rayon de courbure ne change pas.

Par un raisonnement géométrique que nous ne pouvons donner ici, Clairaut, Poisson, puis Laplace ont établi que la différence des pressions qui s'exercent sur une portion de la surface est donnée par la formule :

$$P - P' = A \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{R'} \right]$$

dans laquelle R et R' sont les rayons de courbure de la portion de surface considérée, et A est la constante capillaire. A possède une valeur, spéciale pour chaque liquide, et fonction de la température.

Young et Gauss, reprenant la comparaison de Segner (1), ont donné une définition mécanique de la tension superficielle, à la surface de contact de deux fluides :

« La tension superficielle, disent-ils, est mesurée par la tension d'une membrane élastique mince qui, substituée à la surface de contact considérée, produirait les mêmes effets statiques. »

Cette théorie a été simplifiée ensuite par M. Bertrand (2). Le travail mécanique élémentaire, absorbé par une membrane suffisamment mince, parfaitement élastique, uniformément tendue, qui se déforme, est donné par la relation :

$$dT = K. dS$$

dans laquelle K est la tension de la membrane, et dS la variation élémentaire de la surface. Le coefficient K est le même que le coefficient A de la formule de Gauss.

M. Gay, enfin, a donné une formule plus générale et plus « thermodynamique » de la tension superficielle (3).

« La tension superficielle à la surface de contact de deux phases, dit-il, est mesurée par le quotient du travail extérieur élémentaire absorbé par la totalité du système consi-

(1) YOUNG. *Philos. Transac.*, 1805, vol. I, p. 65 ; *Philos Transac.*, 1910, vol. 20, p. 793.

(2) M. BERTRAND. *Journal de math. pures et appliquées*, t. III, p. 185

(3) M. GAY. *Journal des Chimie-Physique*, t. 22, p. 116, 1925.

déré, multiplié par l'accroissement élémentaire de la superficie de la surface de contact considérée, les superficies de toutes les autres surfaces de contact restant constantes ainsi que les volumes des diverses phases et des divers constituants purs en équilibre osmotique avec ces phases. »

Considérant ensuite la surface de séparation de deux phases, et la variance du système, M. Gay ajoute plus loin :

« La tension superficielle à la surface de contact est une fonction déterminée au maximum, de la température du système, des proportions relatives globales, des constituants indépendants dont les tensions d'expansibilité ne sont pas données, des tensions d'expansibilité des autres constituants, des pressions des diverses phases et des superficies des diverses surfaces de contact. Elle est indépendante de la forme de ces surfaces de contact. »

M. Gay démontre enfin que la tension superficielle d'une surface de contact est bien déterminée quand on connaît la composition d'une des phases du système, ainsi que sa température et sa pression.

B. — *Mesure de la Tension Superficielle*

On a proposé de nombreuses méthodes de mesure de la tension superficielle, mais en général, elles sont compliquées ou bien peu exactes; nous citerons seulement les principales :

I. *Méthode du tube capillaire de Gay-Lussac.*

II. *Ascension entre les lames de verre.*

III. *Méthode de la large goutte.*

IV. *Méthode des oscillations des gouttes*, de Lehnard (1).

V. Nous n'insisterons pas sur tous ces procédés. Nous parlerons seulement des méthodes pondérales.

(1) LEHNARD, *Wied. Ann*, t. 30. Z. 203, année 1887,

VI. *Méthodes pondérales.* — Les procédés les plus simples et les plus précis de détermination de la tension superficielle d'un liquide font appel aux mesures pondérales.

Toutes ces méthodes sont fondées sur la loi de Tate: si une goutte tombe librement, par un orifice capillaire, de rayon r , le poids de cette goutte est donné par la formule:

$$P = 2. \pi. r. A.$$

Partant de là, M. Duclaux (1) a mis au point la méthode qui porte son nom, ou méthode de compte-gouttes. Une pipette, de volume connu, est remplie du liquide à étudier. Le poids du liquide, divisé par le nombre des gouttes, donne le poids d'une goutte. Traube a repris ensuite l'étude de cette méthode (2). Ces deux auteurs ne semblent pas tenir assez compte de l'influence de la température, et de l'évaporation des liquides au cours des opérations. MM. Livingstone et Morgan, plus récemment (3), puis MM. Leduc et Sacerdote (4) remplacent la numération des gouttes par la pesée directe d'une goutte, mais l'opération est plus délicate. La méthode du compte-gouttes, enfin, a été mise au point de façon définitive à la suite de belles études de MM. Guye et Perrot (5). Ces auteurs ont démontré que la difficulté d'application de la loi de Tate tient à l'impossibilité où l'on se trouve de déterminer r , car le rayon de sectionnement de la goutte ne coïncide pas avec le rayon de l'orifice de la pipette, mais *sensiblement* avec son diamètre extérieur. Pour obtenir des résultats constants, il faut que la section de la pipette soit parfaitement nette, bien rodée à l'émeri, et l'extrémité du tube bien sèche, avant de commencer, afin que le liquide ne remonte

(1) DUCLAUX. *Ann. de Phys. et Chim.*, 4^e série, t. 21, 1870, p. 378.

(2) TRAUBE, *Journ. f. Praktische Chem.* Bd. 34, p. 292-515.

(3) LIVINGSTONE et MORGAN. Mémoires de 1908 à 1917. *J. of. Améric. Society.*

(4) LEDUC et SACERDOTE. *C. R.*, t. 135, p. 95, 1902 et 134, p. 589, 1902.

(5) GUYE et PERROT. *Journ. de Chim. Phys.*, t. 15, année 1917, p. 174.

pas sur la paroi externe. Il est indispensable enfin que la goutte se forme à température constante, et au contact d'une atmosphère saturée de vapeurs du liquide étudié. Une correction du nombre des gouttes, à l'aide des tables spéciales de Duclaux, est également nécessaire.

Nous ne pouvons songer à résumer les nombreux travaux qui ont paru sur la question des tensions superficielles, et nous dirons seulement que divers opérateurs ont étudié les variations des tensions des mélanges partiellement miscibles, comme M. Antonov (1), mais de mélanges binaires seulement; d'autres, comme M. Whatmough, ont étudié des mélanges ternaires, mais entièrement miscibles (2).

Pour nous, nous avons, comme précédemment, comparé les mélanges d'eau et d'alcool éthylique, avec le propanol, l'isobutanol et l'isopentanol, au double point de vue pratique et théorique, comme nous le verrons.

Nous avons employé la méthode du compte-gouttes. Nous avons pris comme compte-gouttes une pipette de Duclaux. C'est une pipette de 5 cmc., un peu plus large et plus courte que les pipettes ordinaires, qui est terminée par un tube capillaire épais. La pipette est fixée, au moyen d'un tube à vide, à un robinet à trois voies, qui communique lui-même avec un flacon régulateur de pression de 1 litre, contenant de l'acide sulfurique pour dessécher l'air. Quand on veut remplir la pipette, on fait un léger vide dans le grand flacon, on ouvre le robinet et on laisse monter le liquide jusqu'au dessus du trait de repère, puis on referme le robinet. On essuie la pointe de la pipette, et on la suspend dans un thermostat de verre, dans la paroi duquel circule un courant d'eau. Dans le fond de la chambre du thermostat, on place un petit verre conte-

(1) ANTONOV. *Journ. de Chim. Phys.*, 7-5, 1907, p. 254.

(2) WATMOUGH. *Zeits f. Phys. Chem.*, t. 39, 1901, p. 193.

nant du liquide à étudier, afin de saturer l'atmosphère de ses vapeurs, pour éviter les erreurs dues à l'évaporation des gouttes.

Lorsque l'équilibre de température est établi, après une heure ou deux, par le robinet, on laisse entrer l'air extérieur. L'écoulement commence. On compte les gouttes à partir de l'instant où le ménisque affleure au trait de repère. L'écoulement terminé, on compte pour une demi-goutte le liquide qui peut rester, par capillarité, au bout de la pipette.

Comme nous ne connaissons pas le diamètre de sectionnement de la goutte, nous tournons la difficulté en étalonnant la pipette par rapport à un liquide type, de tension connue, l'eau par exemple. Soit N_{H^2O} le nombre de gouttes données avec l'eau, soit N_x le nombre de gouttes avec le liquide étudié; A_{H^2O} et A_x les tensions et d la densité du liquide, nous aurons, d'après la loi de Tate:

$$- \frac{A_x}{A_{H^2O}} = \frac{N_{H^2O}}{N_x}, \times d, \text{ en dynes cm.}$$

Nous avons opéré à la température de 15° centigrade, pour laquelle la tension superficielle de l'eau est de 78 en dynes cm,

La densité de nos mélanges était déterminée, avec une précision suffisante, par la balance hydrostatique, qui nous fournit la troisième décimale.

Nous donnons maintenant les résultats de nos mesures :

TABLEAUX

DONNANT, EN FONCTION DE LA CONCENTRATION, EN POIDS POUR CENT, LA TENSION SUPERFICIELLE DES MÉLANGES D'EAU ET D'ALCOOL ÉTHYLIQUE AVEC L'ALCOOL PROPYLIQUE.

Titre de l'alcool éthylique : 100°00

Teneur en alcool propylique %	Nombre de gouttes N	Densité D	Tension superficielle
0,00	252	0,790	23,34
15,05	250	0,792	23,59
30,20	248	0,794	23,83
45,80	247	0,796	24,00
60,30	245	0,797	24,22
75,20	244	0,799	24,38
84,90	245	0,800	24,35
100,00 (propylique)	246	0,803	24,31

Titre de l'alcool éthylique : 88°82

0,00	250	0,820	24,43
19,80	247	0,816	24,62
39,22	245	0,813	24,57
60,60	240	0,810	24,55
79,90	243	0,806	24,72

Titre de l'alcool éthylique : 79°66

0,00	249	0,844	25,34
33,40	246	0,825	24,96
66,68	244	0,818	24,96

Titre de l'alcool éthylique : 66°52

0,00	246	0,880	26,96
19,62	245	0,856	26,01
40,05	244	0,838	26,12
50,02	246	0,830	25,57
66,50	248	0,825	24,77
75,40	246	0,820	24,82
85,60	242	0,812	24,98

Titre de l'alcool éthylique : 49°85

Teneur en alcool propylique %	Nombre de gouttes N	Densité D	Tension superficielle
0,00	242	0,915	29,05
25,20	244	0,885	27,02
49,42	246	0,860	27,25
79,60	248	0,830	24,92

Titre de l'alcool éthylique : 44°20

0,00	234	0,930	30,98
19,80	248	0,902	27,08
40,60	250	0,876	26,10
66,20	248	0,846	25,30
75,80	247	0,834	25,05

Titre de l'alcool éthylique : 33°26

0,00	212	0,952	33,12
19,89	248	0,922	27,68
30,10	252	0,908	26,83
50,20	255	0,878	25,58
66,50	252	0,852	25,18
80,20	248	0,836	25,10

Titre de l'alcool éthylique : 20°25

0,00	177	0,966	40,64
30,20	250	0,940	27,50
60,40	260	0,874	25,05

Titre de l'alcool éthylique : 11°28

0,00	150	0,940	47,52
33,25	264	0,930	26,23
50,00	260	0,885	25,30
65,80	250	0,872	25,98

Eau - Alcool propylique

0,00	102	1,000	73,00
19,80	260	0,968	27,70
23,16	261	0,960	27,02
40,00	266	0,930	26,15
51,25	264	0,910	25,66
59,50	256	0,895	26,05
80,50	252	0,850	25,10
93,10	250	0,823	24,50
100,00	245	0,803	24,30

TABLEAUX

DONNANT, EN FONCTION DE LA CONCENTRATION, EN POIDS POUR CENT, LA TENSION SUPERFICIELLE DES MÉLANGES D'EAU ET D'ALCOOL ÉTHYLIQUE AVEC L'ALCOOL ISOBUTYLIQUE.

Titre de l'alcool éthylique : 100°

Teneur en alcool isobutylique %	Nombre de gouttes N	Densité D	Tension superficielle
0,00	252	0,790	23,35
20,05	250	0,795	23,70
37,50	248	0,796	23,90
59,50	252	0,798	23,50
80,08	255	0,802	23,45
100,00	258	0,805	22,97

(alcool isobutyl.)

Titre de l'alcool éthylique : 88°82

0,00	250	0,825	24,05
20,05	251	0,820	24,33
40,20	253	0,816	24,02
59,60	254	0,812	23,80
100,00	258	0,805	22,97

Titre de l'alcool éthylique : 79°60

0,00	248	0,848	24,34
32,80	252	0,832	24,60
66,50	253	0,818	24,08

Titre de l'alcool éthylique : 66°52

0,00	246	0,881	25,65
20,40	250	0,862	25,67
39,80	252	0,846	25,00
59,60	254	0,834	24,45
80,20	256	0,818	23,80

Titre de l'alcool éthylique : 49°85

0,00	242	0,916	29,05
20,30	260	0,888	25,85
39,65	261	0,868	24,75
60,50	262	0,846	24,05
78,60	264	0,829	23,30

Titre de l'alcool éthylique : 44°25

Teneur en alcool isobutylique %	Nombre de gouttes N	Densité D	Tension superficielle
0,00	234	0,930	30,98
33,20	264	0,883	24,96
65,50	262	0,845	24,05

Titre de l'alcool éthylique : 33°20

0,00	218	0,950	33,45
33,00	275	0,910	24,64
73,30	280	0,848	22,65

Titre de l'alcool éthylique : 24°95

0,00	190	0,965	36,50
19,40	280	0,942	25,05
65,80	272	0,850	23,26

Titre de l'alcool éthylique : 20°

0,00	176	0,972	41,12
------	-----	-------	-------

Titre de l'alcool éthylique : 11°28

0,00	152	0,984	47,52
10,50	268	0,970	26,95
78,00	268	0,840	23,80

Titre de l'alcool : 0°, eau pure

0,00	102	0,999	73,00
85,00 limite	252	0,987	27,85
10,00 limite	266	0,935	22,32

TABLEAUX

DONNANT, EN FONCTION DE LA CONCENTRATION, EN POIDS POUR CENT, LA TENSION SUPERFICIELLE DES MÉLANGES D'EAU ET D'ALCOOL ÉTHYLIQUE AVEC L'ALCOOL ISOAMYLIQUE.

Titre de l'alcool éthylique : 100°

Teneur en alcool isoamylique %	Nombre de gouttes N	Densité D	Tension superficielle
0,00	245	0,790	23,34
14,33	244	0,799	24,10
36,30	244	0,801	24,38
50,98	244	0,805	24,38
60,85	244	0,809	24,55
77,22	245	0,812	24,58
90,10	246	0,812	24,58
100,00 (alc. isoamylique)	251	0,814	23,98

Titre de l'alcool éthylique : 88°22

0,00	250	0,825	24,42
12,70	245	0,825	25,08
28,68	243	0,819	25,18
46,42	244	0,816	24,88
73,46	246	0,819	24,56
86,90	250	0,815	24,28

Titre de l'alcool éthylique : 79°66

0,00	249	0,848	25,34
25,30	244	0,835	25,58
50,00	245	0,824	25,45
73,50	246	0,816	25,08
82,50	248	0,815	24,88
91,00	250	0,816	24,28

Titre de l'alcool éthylique : 66°52

0,00	246	0,881	25,66
26,10	253	0,854	25,12
31,84	255	0,849	24,22
52,10	254	0,836	24,40
74,85	250	0,824	24,36
89,10	249	0,818	24,35

Titre de l'alcool éthylique : 49°85

Teneur en alcool isoamylique %	Nombre de gouttes N	Densité D	Tension superficielle
0,00	242	0,916	29,05
14,00	256	0,896	26,05
31,60	264	0,876	24,75
46,60	262	0,863	24,52
65,30	256	0,843	24,50
84,00	253	0,827	24,34
88,75	252	0,822	24,30

Titre de l'alcool éthylique : 44°20

0,00	234	0,930	30,98
16,00	274	0,902	24,50
35,00	265	0,880	24,72
50,75	trouble	0,865	»
62,12	260	0,850	24,34
85,00	256	0,830	24,14

Titre de l'alcool éthylique : 31°22

0,00	210	0,955	33,54
14,17	269	0,928	25,68
92,38	256	0,920	23,80

Titre de l'alcool éthylique : 20°25

0,00	177	0,966	40,65
32,15	240	0,965	29,35
88,20	255	0,835	24,36
90,00	254	0,830	24,33

Titre de l'alcool éthylique : 15°80

0,00	162	0,977	44,90
2,80	230	0,970	31,40

Titre de l'alcool éthylique : 9°50

0,00	142	0,983	49,98
------	-----	-------	-------

Eau pure et Alcool isoamylique

0,00	102	0,999	73,00
2,00	240	0,995	30,26
91,60	253	0,848	24,85
100,00	251	0,814	23,98

(alc. isoamylique)

C. — *Etude des résultats expérimentaux*

A l'aide de ces tableaux, nous avons construit les nappes représentatives des variations de tensions superficielles de nos mélanges ternaires. Pour les mélanges homogènes (alcool isopropylique), les lignes d'isotensions partent du

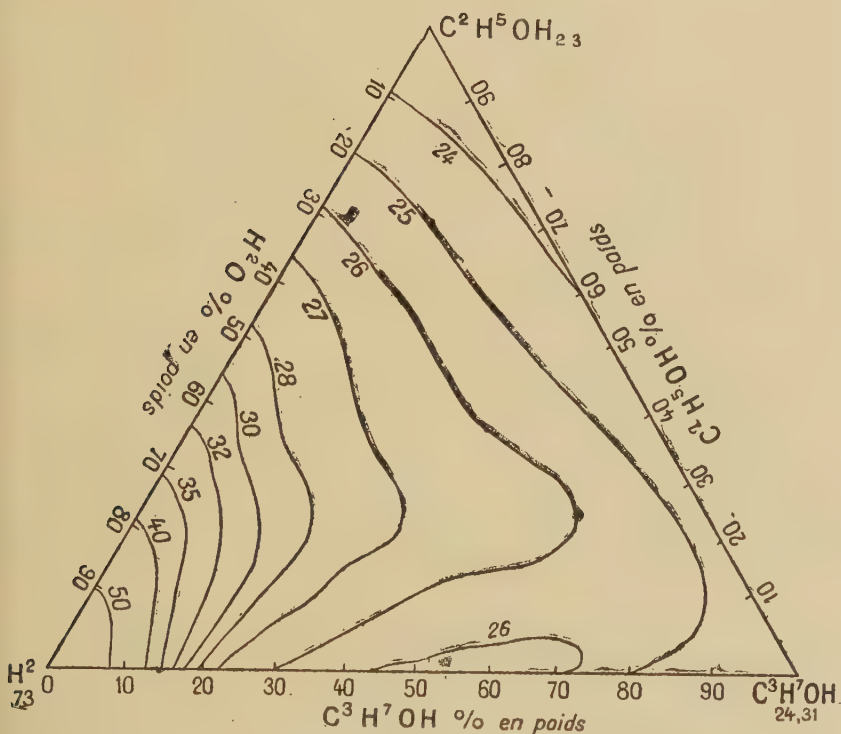


FIG. 28

*Tensions superficielles des mélanges d'eau et d'alcool éthylique
avec l'alcool isopropylique*

côté eau/alcool éthylique, puis sont sensiblement parallèles au côté des alcools, puis tournent et se rapprochent du sommet H^2O . Il y a miscibilité totale, cependant,

sur ce côté eau/alcool propylique, nous observons, entre 30 et 70 %, une perturbation des lignes: si les deux liquides restaient fluides à basse température, certainement nous aurions observé une séparation en deux couches nettes.

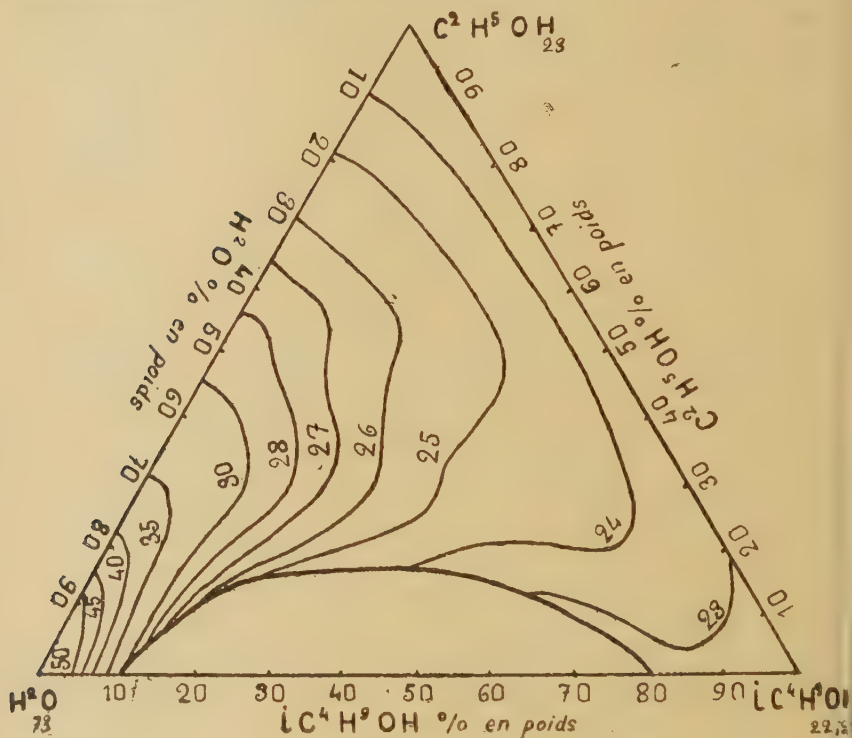


FIG. 29

Tension superficielle des mélanges d'eau, alcool éthylique, alcool isobutylique

Pour les mélanges avec l'alcool isobutylique ou l'alcool isoamylique, les lignes d'isodensité présentent la même allure au début, puis elles tournent de plus en plus vite, et sont en quelque sorte refoulées par la zone de trouble vers le sommet H^2O .

De cet examen, nous pouvons conclure que, quel que soit l'alcool, ou le mélange d'alcool considérés, l'addition pro-

gressive d'eau à ce mélange change peu sa tension, tandis que l'addition d'une trace de liquide alcoolique dans une solution aqueuse riche en eau, entraîne des variations considérables de cette tension. En conséquence, au point

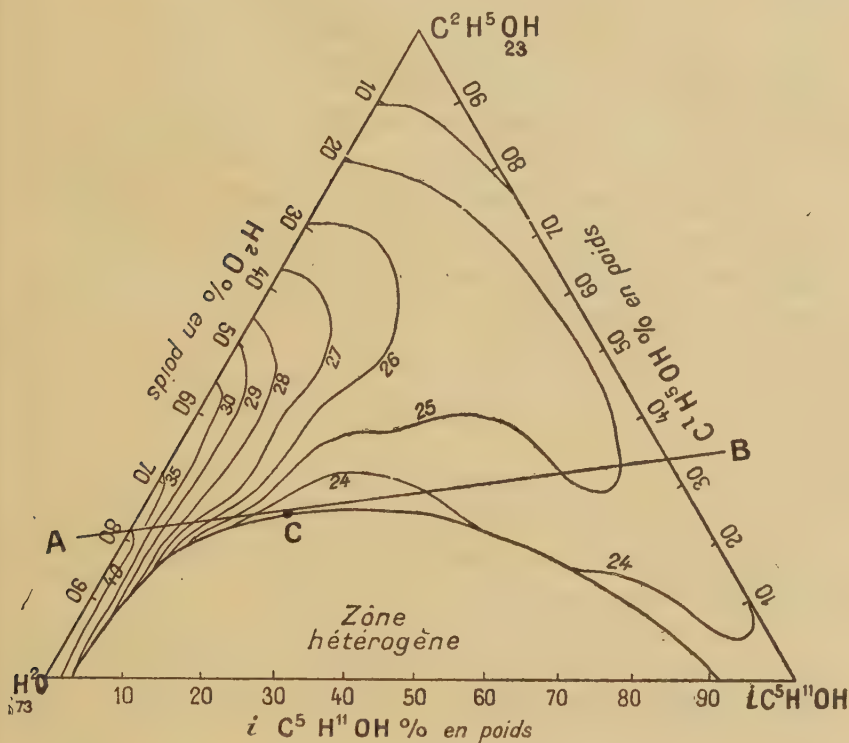


FIG. 30

Tensions superficielles des mélanges d'eau, d'alcool éthylique
et d'alcool isoamylique

de vue pratique, si l'on veut effectuer des mesures de tensions sur des mélanges riches en alcools, l'influence de l'humidité de l'air est négligeable, et l'on peut presque opérer à l'air libre; si l'on opère sur des mélanges riches en eau (cas du titrage des vins, par exemple, il est indispensable de maintenir le compte-gouttes dans une enceinte bien close.

D'autre part, MM. Livingstone et Morgan (1) ont pensé avoir démontré que les tensions superficielles suivaient la loi des mélanges, c'est-à-dire que l'on pouvait écrire la formule:

$$A = a_a \times C_a + a_b \times C_b + a_c \times C_c =$$

dans laquelle A est la tension totale, a_a — a_b et etc... les tensions des constituants du mélange, et C_a et C_b ... les concentrations % de ces constituants. Cette relations peut être vraie dans les cas étudiés par les auteurs cités, nous n'en disconvenons pas, mais elle n'a pas la généralité qu'ils lui ont attribuée. Le simple examen de nos graphiques nous montre, en effet, que, pas plus pour les mélanges miscibles que pour ceux non miscibles, elle ne s'applique.

D. — *Modification de notre Abaque*

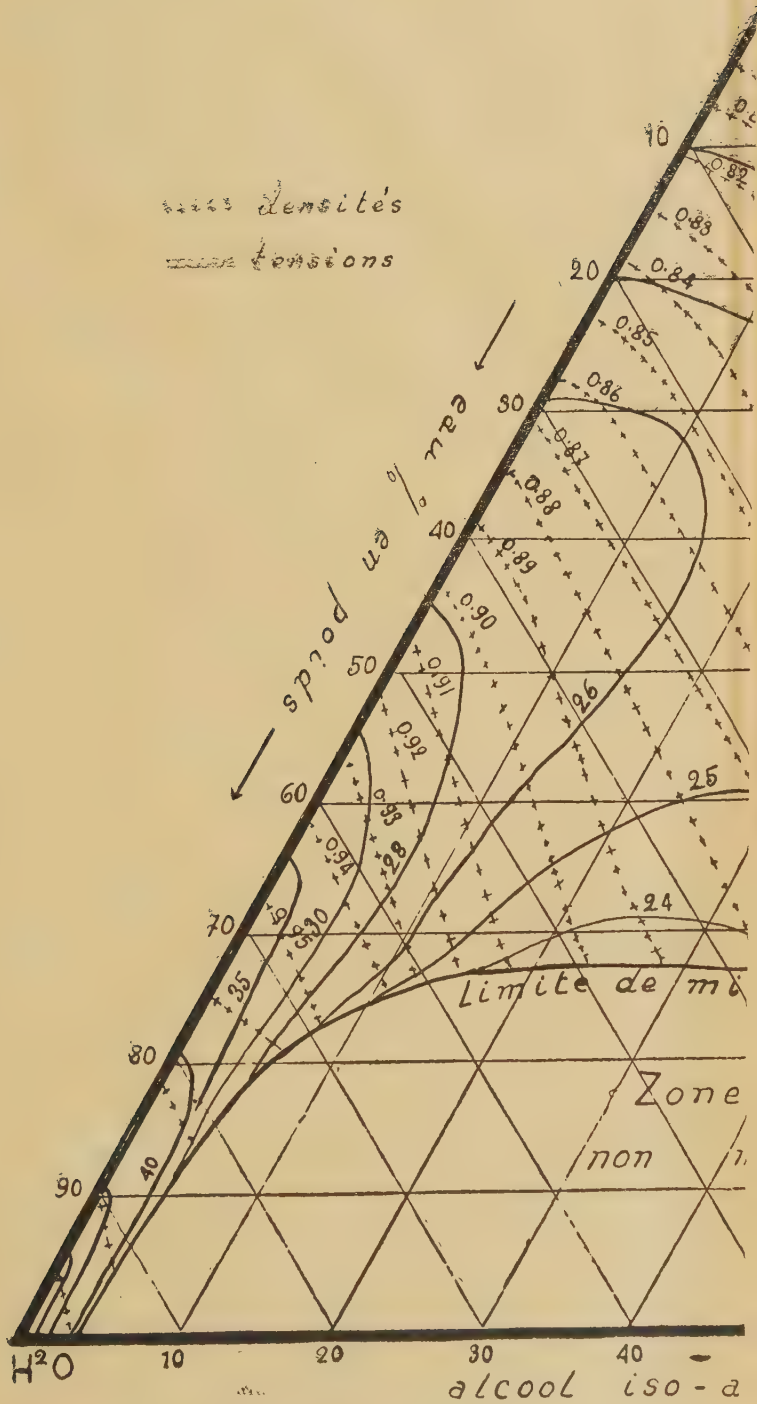
Dans le chapitre précédent, nous avons construit l'abaque permettant l'analyse rapide des mélanges hydroalcooliques. L'étude des variations, de leurs densités et de leurs indices en fonction de leur composition, nous a permis de tracer les réseaux superposés des courbes d'isodensités et d'isoréfractions, dont les intersections nous déterminaient la composition des mélanges inconnus. Mais nous avons remarqué que ce procédé ne peut donner des résultats précis pour les mélanges trop riches en eau.

Au cours du deuxième chapitre, nous avons été guidés dans notre étude par des considérations théoriques, mais aussi par le désir de trouver une autre propriété susceptible de nous permettre l'analyse de ces mélanges riches en eau.

L'étude des pouvoirs inducteurs, si elle est intéressante théoriquement, ne nous a pas donné de résultats prati-

(1) LIVINGSTONE et MORGAN. *Journ. of Am. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 261.

densités
 tensions



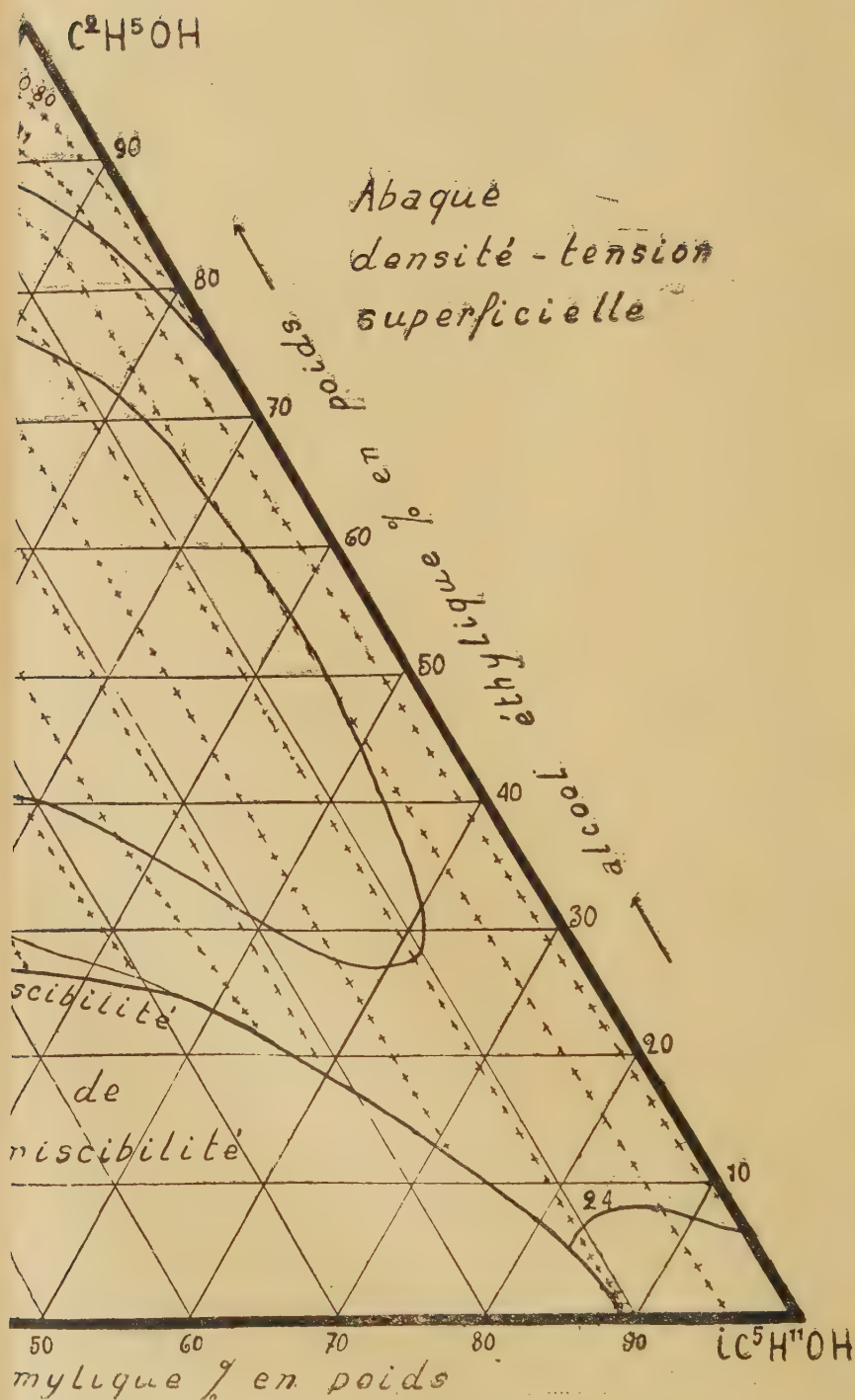


FIG. 31

ques. D'une part, en effet, cette mesure est délicate et nécessite une installation difficile à réaliser dans tous les laboratoires, d'autre part, précisément pour les mélanges riches en eau, les causes d'erreurs sont trop grandes, par suite de la difficulté d'obtention de liquides aqueux peu conducteurs.

Au contraire, la mesure des tensions superficielles, si elle exige les précautions que nous avons indiquées, nécessite seulement une installation facile à rencontrer dans tous les laboratoires. En même temps, nous constatons que, dans le cas des mélanges aqueux, les variations de la tension avec les pourcentages sont très grands, et que les courbes d'isotensions coupent les courbes d'isodensités, ou d'isoindices, en faisant avec elles des angles suffisants pour permettre les mesures.

Quelle est la précision de nos mesures graphiques? Sur notre triangle de 50 cm. de côté, pour les mélanges renfermant de 60 à 100 % d'eau, l'écartement des lignes, par unité de tension, est de 0,5 à 0,1 mm. Donc, une variation de 1 dans la tension correspond à une variation de concentration de 0,1 à 0,02 %, et une variation de 1 dans la tension correspond à une variation de concentration en eau, par exemple, de l'ordre de 0,1 à 0,02 %, c'est une précision plus que suffisante.

Pour les mélanges renfermant moins de 60 % d'eau, nous n'avons plus autant de précision et nous ne pouvons employer cette méthode.

Nous voyons donc que nos deux abaques se complètent mutuellement.

En présence d'un mélange de composition inconnue, il faudra d'abord déterminer sa densité, puis, si cette densité indique une richesse en eau qui semble supérieure à 60 %, on déterminera sa tension superficielle.

Si le mélange semble renfermer moins de 60 % d'eau, on prendra sa réfraction.

Avec les deux constantes ainsi déterminées, en nous reportant à l'un ou l'autre des abaques, nous pourrions connaître exactement la composition centésimale du mélange.

COMPLEMENT A LA PREMIERE PARTIE

VÉRIFICATION DU PRINCIPE DE LA CONTINUITÉ

Au début de cette étude, nous nous sommes proposés, avons-nous dit, de vérifier si le principe de continuité des fluides, étendu par M. Gay aux mélanges liquides — et vérifié par son élève M. Perrakis, dans le cas des mélanges binaires — s'appliquait aussi au cas des mélanges ternaires: nous avons voulu appliquer à cette recherche les résultats que nous venons d'établir en étudiant les différentes propriétés des mélanges hydroalcooliques, densités, indice de réfraction, pouvoir diélectrique, tensions superficielles. Soit, par exemple, le triangle qui représente les variations, à 20° C., de la réfringence spécifique des mélanges d'eau avec l'alcool éthylique et l'alcool isoamylique. Menons un plan normal au plan du triangle qui soit tangent en même temps, au point critique, avec la ligne de trouble. La projection de ce plan sur le triangle est une droite. Dans l'espace, ce plan coupe la nappe représentative des variations de la densité, et la section du plan par la nappe est une courbe sur laquelle nous constatons, au point correspondant au mélange critique, une portion nettement rectiligne.

Donc, dans le voisinage du point critique, dans la zone critique, la nappe représentative des variations de la réfringence présente une portion plane. (Dans la fig. 32,

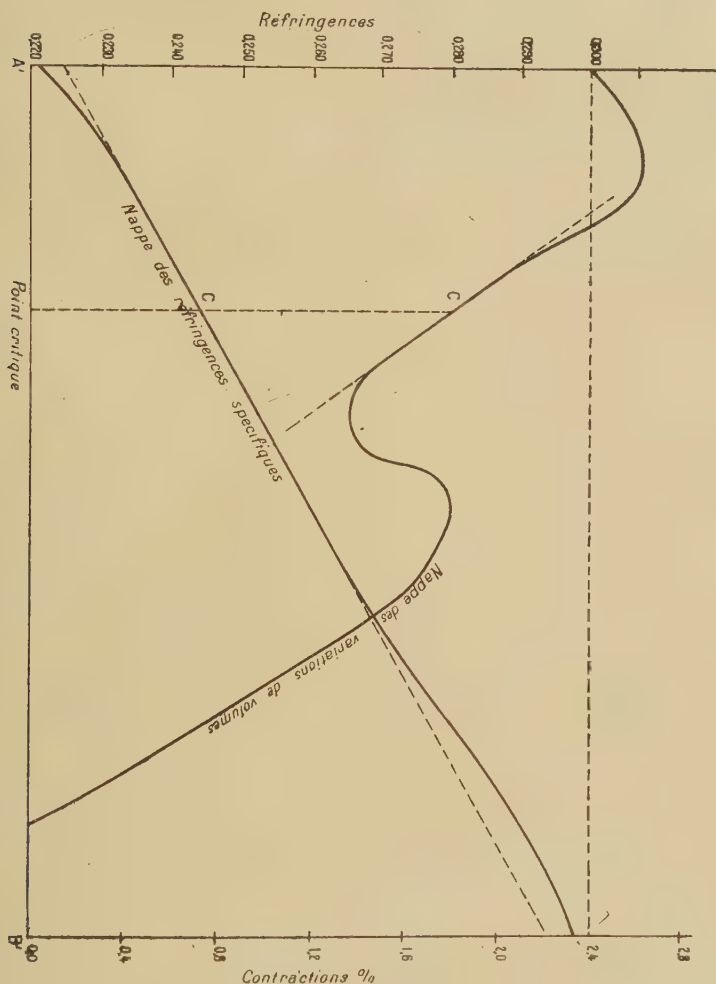


FIG. 32

Sections des nappes représentatives au point critique

nous avons fait la même construction pour la nappe des variations de volumes.)

Nous pouvons faire la même construction avec les autres triangles, représentant les autres propriétés des mélanges hydroalcooliques non miscibles, et toujours nous retrouvons, soit la même portion plane plus ou moins étendue, soit, sur la courbe, un point d'inflexion. Si nous considérons maintenant le cas de l'alcool propylique, bien qu'entièrement miscible à l'eau, sur la section de la nappe des densités par le côté eau/alcool propylique, nous constatons également une portion sensiblement rectiligne: donc la zone critique commence déjà à se faire sentir.

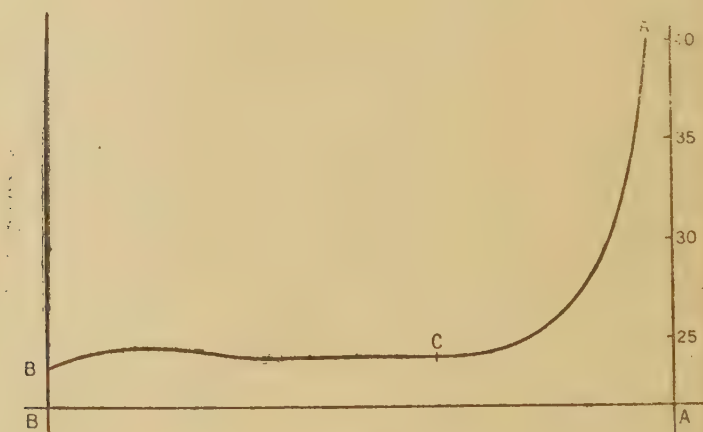


FIG. 33

*Section de la nappe représentant les tensions superficielles
par le plan A. C. B.*

Dans le cas de l'alcool isoamylique, coupons la nappe des variations de la tension superficielle par le même plan normal au plan du triangle et tangent au point critique avec la courbe de miscibilité: nous avons représenté, dans le graphique 33, la section de cette nappe par ce plan. Nous remarquerons l'extrême similitude de cette courbe et des courbes de tensions superficielles données par M. Ant.

nov (1), dans le cas des mélanges de deux liquides partiellement miscibles. Dans ce cas, les variations étaient représentées par une courbe plane, qui présentait une portion rectiligne; dans le cas des mélanges ternaires, la courbe devient une nappe et la portion rectiligne devient un palier.

Nous pouvons donc dire que nous avons apporté une contribution de plus à la généralisation du Principe de la Continuité en l'étendant au cas des mélanges liquides complexes.

(1) ANTONOV, *J. Chim. Phys.*, 715, 254, 1905,

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I. — ETUDE DE L'ÉBULLITION DES MÉLANGES
HYDROALCOOLIQUES.

CHAPITRE II. -- ETUDE DE LA CONDENSATION DES MÉLAN-
GES DU SYSTÈME EAU/ALCOOL ÉTHYLI-
QUE/ALCOOL ISOAMYLIQUE PRIS A L'ÉTAT
DE VAPEUR.

CHAPITRE III. — ETUDE DES DOMAINES.

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DE L'EBULLITION DES MELANGES HYDROALCOOLIQUE

I. — NOTIONS GENERALES

On appelle point d'ébullition d'un liquide la température à laquelle, sous une pression donnée, ce liquide émet sa première bulle de vapeur; le point de rosée de sa vapeur est la température à laquelle, sous une pression donnée, cette vapeur dépose sa première goutte de liquide. Pour un liquide pur, à la même pression, ces températures coïncident; pour un mélange de liquides, il n'en est plus de même.

Un cas simple, étudié depuis longtemps, par une série de physiciens allant depuis Gay-Lussac (1) à Gernez (2), est celui de deux liquides absolument insolubles, à leur température d'ébullition. Dans ce cas, la température d'ébullition est fixe et minima, et à cette température, dite « d'entraînement », la somme des tensions de vapeur P_a , P_b des constituants purs est égale à la pression totale P supportée par le système, et la composition de la vapeur

(1) *Ann. Chim. Phys.* t. 49, p. 392, 1832.

(2) *C. R.*, t. 36, p. 742, 1878.

reste fixe; en un mot, ces vapeurs se comportent, grossièrement, comme des gaz parfaits.

Un cas plus complexe est celui des couples de liquides partiellement miscibles, ou même miscibles en toutes proportions. Pour les premiers, le diagramme des courbes d'ébullition et de rosée, ou isobares de distillation du système, peut être considéré comme formé par la réunion de deux diagrammes: l'un correspondant aux mélanges hétérogènes, analogue au diagramme des substances insolubles; l'autre aux mélanges homogènes et vérifiant les propriétés des mélanges totalement miscibles. Pour tous ces mélanges, les points d'ébullition et de rosée varient avec la composition du liquide ou celle de la vapeur, mais peuvent ne pas coïncider pour une même composition du liquide et de la vapeur.

Différents cas peuvent se présenter avec les mélanges binaires miscibles:

1° Les deux courbes d'ébullition et de rosée ne se rencontrent pas et il n'y a ni maximum, ni minimum du point d'ébullition;

2° Les courbes d'ébullition et de rosée se rencontrent, soit à un maximum, soit à un minimum du point d'ébullition; les mélanges à points d'ébullition maximum ou minimum sont dits Azéotropes (1).

Si nous considérons le diagramme Pression/Température/Concentration, les mélanges azéotropes sont les mélanges binaires homogènes qui sont situés sur une ligne de Gibbs-Konovalof, c'est-à-dire sur une ligne de tangence des nappes de rosée et d'ébullition. A pression constante, le point d'ébullition de ces mélanges est fixe et le liquide distille sans décomposition. Pour un mélange ordinaire, la composition du liquide varie sans cesse au cours de la

(1) LECAT, *L'Azéotropisme*, 1^{re} partie,

distillation; les mélanges azéotropiques, au contraire, sont dit *inséparables*, les proportions des différents éléments restant les mêmes à la fin qu'au commencement.

II. — MODE OPERATOIRE

Nous nous sommes proposés d'étudier les courbes d'ébullition des mélanges hydroalcooliques ternaires (en assimilant, en première approximation, ces mélanges à des huiles de fusels.)

Au cours de l'étude des propriétés précédentes, densités, indices, etc., nous n'avons considéré que les mélanges homogènes: cette fois, nous avons voulu étudier aussi l'ébullition des mélanges hétérogènes.

La technique sera différente dans les deux cas.

A. — *Ebullioscopie des mélanges homogènes*

L'appareil que nous avons utilisé est l'ébullioscope classique, perfectionné seulement par l'addition d'un régulateur de pression permettant d'opérer, pour tous les mélanges, à la même pression, afin d'obtenir des résultats rigoureusement comparables entre eux.

Notre appareil se composait essentiellement d'un réservoir en verre Pyrex, de 100 cmc. environ et portant une tubulure latérale large. Le réservoir était fermé d'un bouchon traversé par le thermomètre (Th) et la tubulure était reliée à un réfrigérant de Vigreux, dont le tube central était lui-même en communication avec le manostat. Le fond du vase était garni de perles pour régulariser l'ébullition, et le réservoir du thermomètre baignait dans le liquide.

Nous avons employé un thermomètre de Baudin au $1/25^{\circ}$ de degré; une loupe aurait même permis d'apprécier le $1/50^{\circ}$, mais cette précision était inutile pour nous. En effet, au cours des opérations, le thermomètre oscillait

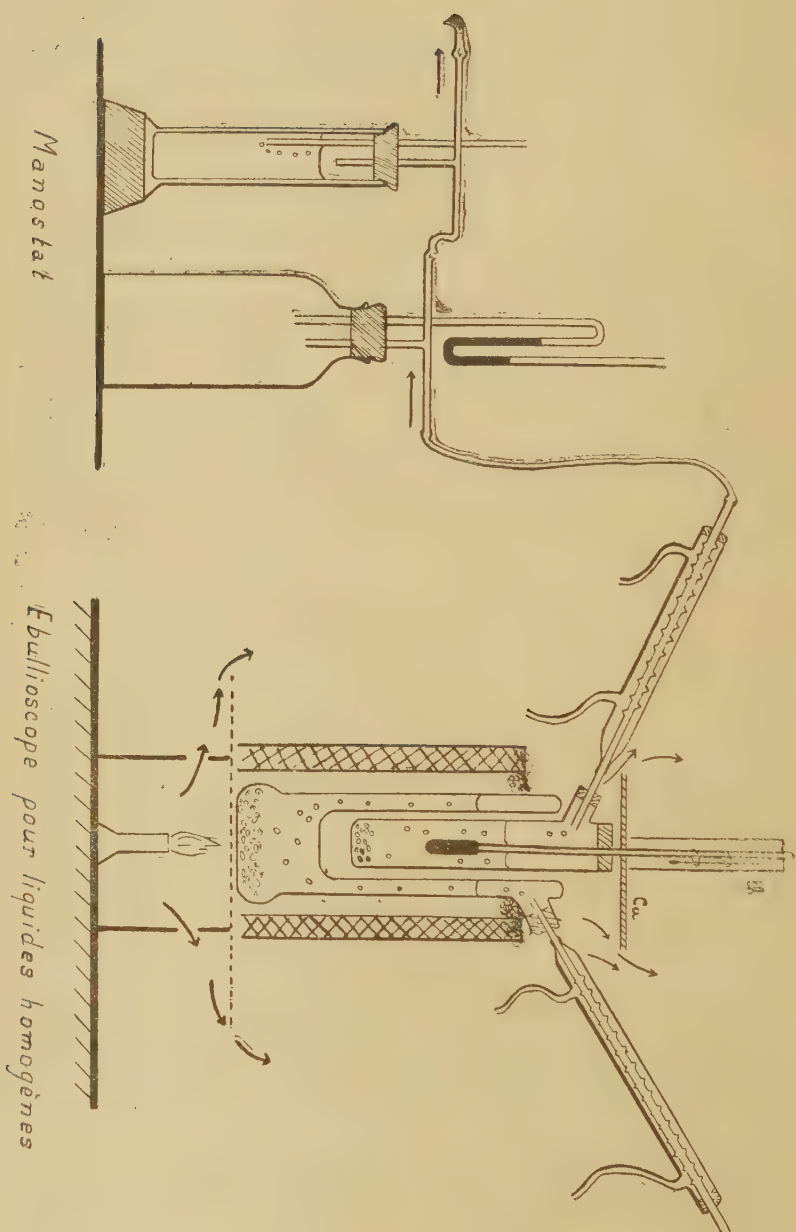


FIG. 34

sans cesse, et ses oscillations pouvaient dépasser $1/10^{\circ}$ de degré. Les chiffres que nous avons donnés ne sont donc que les moyennes d'un grand nombre de lectures. Le thermomètre était entouré d'un manchon de verre isolant, et portait, en outre, un très petit thermomètre (*th*) fixé par deux bagues de caoutchouc, et permettant de faire la correction de la colonne émergente. Une large plaque de carton (*ca*) écartait les gaz chauds ascendants.

Chauffage de l'appareil

La question du chauffage en ébullioscopie a été très discutée: pour les uns, il faut chauffer régulièrement et lentement toute la masse; pour les autres, il faut opérer une surchauffe locale, le reste de l'appareil étant isolé thermiquement. Nous avons préféré la première méthode, plus lente, mais donnant une ascension plus régulière du thermomètre.

Pour cela, notre ébullioscope était suspendu dans une double enveloppe chauffante, en Pyrex, renfermant 300 à 400 gr. de liquide (eau ou solution saline) qui formait régulateur de température. Le liquide chauffant renfermait aussi des perles de verre; il était condensé par un fort réfrigérant de Vigreux, ce qui maintenait son niveau constant pendant un grand nombre d'opérations. Le liquide chauffant était, en outre, choisi tel que son point d'ébullition fût très supérieur à celui du liquide à ébullioscoper (8 à 10° environ).

Régulateur de pression. — Nous avons adopté comme manostat le dispositif classique de Kurt Arndt (1). Un baromètre à mercure nous donnait, avant chaque opération, la pression du moment, que nous ramenions ensuite à la normale à 15° . La différence entre 760^{mm} et la pression calculée nous donnait la correction à faire. Soit, par exem-

(1) KURT ARNDT. *Handbuch der Physk.-Chem. Technik*, 2^e Auf., p. 174, Stuttgart, 1923.

ple: Press. calculée $= 770^{\text{m/m}} - 760^{\text{m/m}} = 10^{\text{m/m}}$. Le réfrigérant de la chambre ébullioscopique était relié par un tube à vide en caoutchouc, à une branche d'un tube en T, dont l'autre communiquait avec une trompe aspirante, tandis que la tige du T coulissait dans le bouchon fermant une éprouvette à pied pleine d'eau, mais sans toucher l'eau. Un deuxième tube droit plongeant dans l'eau servait de rentrée d'air. En outre, sur le trajet de la pompe, une dérivation aboutissant à un grand vase de 5 litres, muni d'un manomètre faisait volant de pression. Pour une pression supérieure à $760^{\text{m/m}}$, on mettait en marche la trompe aspirante, puis on enfonçait la rentrée d'air jusqu'à l'obtention, au manomètre, d'une dénivellation égale à la différence de pression que l'on voulait compenser. Pour une pression inférieure à $760^{\text{m/m}}$, on pouvait, soit relier le manostat à une pompe de compression, en sortant la rentrée d'air et en enfonçant le tube en T, soit supprimer la pompe et fermer la branche latérale du tube en T, tout en maintenant la branche verticale plongée dans l'eau: la dilatation des gaz dans l'enceinte close suffisait à maintenir une surpression réglée par l'enfoncement du tube en T.

Marche d'une opération. — On introduit le mélange à étudier, dont le point d'ébullition a été calculé grossièrement, aux environs de 90° par exemple, dans la chambre centrale, et on met en marche le réfrigérant de l'ébullioscope. On note ensuite la hauteur barométrique, on fait la correction de pression, puis on règle le manostat et on met la pompe en marche. On introduit enfin dans l'enveloppe le liquide chauffant (dans l'exemple présent, de l'eau: ébullition 100°), et l'on met en marche le réfrigérant, et l'appareil de chauffage. La masse d'eau, portée à l'ébullition, chauffe lentement, par rayonnement, l'ébullioscope. Le thermomètre Baudin s'élève lentement. Lorsque le mélange commence à bouillir, la vapeur se condense, puis

retombe goutte à goutte. Une bonne vitesse est de une goutte toutes les dix secondes environ. Si elle est plus rapide, on arrête le bunsen. On note la température de minute en minute, pendant une demi-heure, au Baudin et au petit thermomètre, puis on arrête l'appareil. On fait la moyenne des deux séries de température, puis on fait la correction de la colonne émergente. La température moyenne corrigée est la température d'ébullition cherchée.

B. — *Ebullioscopie des mélanges non homogènes*

L'appareil ébullioscopique ordinaire ne peut pas servir pour la détermination des points d'ébullition des liquides séparés en deux couches: il faut, suivant la méthode de Schreinemakers, ajouter à l'ébullioscope un système d'agitation qui brasse intimement les deux couches.

Notre ébullioscope était constitué par un ballon en verre Pyrex, de 250 cmc., à très large col, fermé par un bouchon, et plongeant dans un vase en Pyrex de deux litres, rempli d'huile de vaseline, qui formait bain chauffant. Le tout était entouré d'une enceinte métallique, puis d'un carton d'amiante, qui isolaient l'ensemble. En élevant très lentement la température d'une telle masse ainsi isolée, on peut arriver à la régler de telle sorte que ce bain constitue un véritable thermostat. Le bouchon de l'ébullioscope était traversé par deux tubes de verre larges: le tube A, livrant passage au thermomètre et aux vapeurs; le tube B, à l'agitateur. Le tube B était muni d'une large tubulure latérale sur laquelle était monté le réfrigérant, relié, comme précédemment, au manostat, et dans le tube vertical passait le thermomètre Baudin, monté et isolé ainsi que nous l'avons vu déjà. Dans le tube A, tournait, sans frottement, la tige de l'agitateur. Celui-ci était constitué par un arbre de laiton, muni à son extrémité d'une hélice en aluminium, de 4 cm. de diamètre environ et de pas assez élevé (8 à

10 cm.), de façon à donner à la masse liquide non seulement un mouvement de rotation, mais aussi un mouvement ascensionnel qui provoquait un brassage intime des deux couches. On utilise généralement des agitateurs de verre,

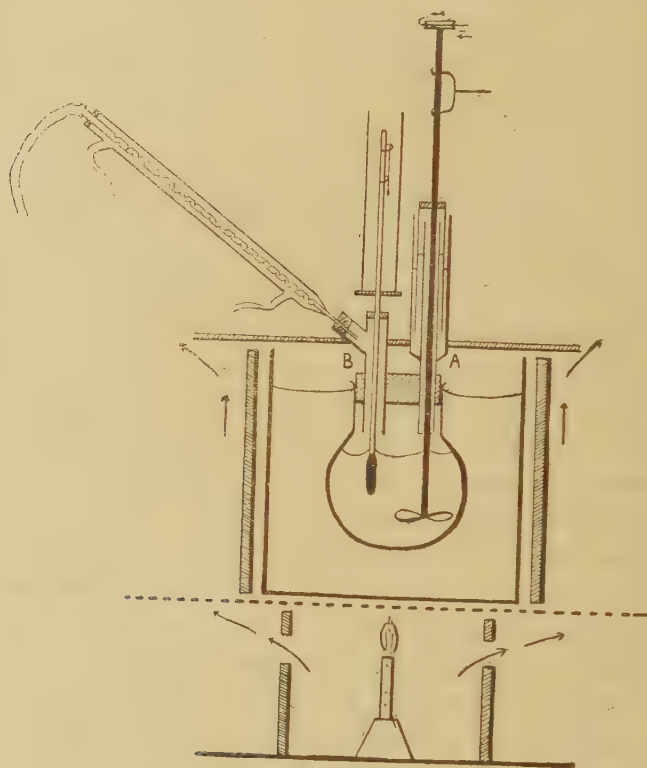


FIG. 3b

Ebullioscope pour mélanges hétérogènes

et c'est ce que nous avons fait au début, mais nous avons remarqué, ainsi que le signale M. Barbaudy (1), que les tiges de verre n'étant jamais parfaitement rectilignes, cette imperfection, qui ne présente pas d'inconvénients aux faibles vitesses usuelles dans les laboratoires, alors que l'on

(1) M. BARBAUDY. Thèse, Paris, 1925.

dépasse plusieurs centaines de tours-minutes, provoque des vibrations qui, par résonance, brisent tout le système. Avec l'agitateur de laiton, nous avons pu éviter ces vibrations.

Pour fermer le tube A, nous avons employé un joint au mercure du type classique. Le schéma ci-joint nous dispense d'une description détaillée. Nous avons seulement donné à notre joint des dimensions plus grandes qu'il n'est coutume de le faire: en diamètre, pour diminuer les frottements dus à la rotation de la masse de mercure; en hauteur, à cause de la nécessité d'établir dans l'appareil des dépressions, ou des surpressions pouvant atteindre 30 ^m/_m de mercure. Un moteur de 1/5 C.V., muni d'un démultiplicateur, nous donnait une vitesse sensiblement constante de 300 t./m. Au cours de son étude du mélange benzène/-toluène/eau, M. Barbaudy a employé des vitesses allant de 300 à 1600 t./m. Pour une vitesse moyenne de 500 t./m., il a observé une différence de 6° dans le point d'ébullition, suivant que le moteur fonctionnait ou non: cette différence provenant de la miscibilité pratiquement nulle des deux carbures avec l'eau. Sans agitation, en effet, l'eau n'a pas de contact avec la vapeur. Dans le cas qui nous occupe, la miscibilité de nos constituants, surtout aux températures d'ébullition, est presque totale: l'arrêt de l'agitation provoque des variations du point d'ébullition qui ne dépassent guère un degré, et une vitesse de 300 t./m. suffit amplement à opérer un brassage énergique et à maintenir constante la température d'ébullition.

Nous donnons ici les résultats de nos mesures.

III. — POINTS D'ÉBULLITION DES MÉLANGES
D'EAU/ALCOOL ÉTHYLIQUE/ALCOOL ISOAMYLIQUE, SOUS 760 ^m/_m

Eau %	Alc. éthyl. %	Alc. isoamyl. %	Temp. d'ébullition
0,00	100,00	0,00	78°80
0,00	86,55	13,45	80°30
0,00	80,70	19,30	81°75
0,00	74,25	25,75	82°50
0,00	59,95	40,05	84°95
0,00	50,05	49,95	86°90
0,00	42,00	58,00	87°20
0,00	39,45	60,55	89°75
0,00	29,05	70,95	95°10
0,00	21,78	78,22	99°80
0,00	11,67	88,33	113°50
0,00	0,00	100,00	129°50
3,00	0,00	97,00	118°00
5,00	0,00	95,00	114°50
10,50	0,00	89,50	101°00
40,00	0,00	60,00	94°50
50,00	0,00	50,00	94°50
97,00	0,00	3,00	95°50
95,00	5,00	0,00	95,85
90,30	9,70	0,00	92°10
82,85	17,15	0,00	88°45
65,25	34,75	0,00	84°25
51,05	48,95	0,00	82°25
38,85	61,15	0,00	81°20
25,80	74,70	0,00	79°45
5,00	95,00	0,00	78°55
7,00	3,00	90,00	113°00
7,50	67,50	25,00	91°60
12,00	8,00	80,00	95°50
13,80	25,20	61,00	89°00
14,00	12,60	73,40	91°80
14,50	34,25	51,40	86°45
15,40	21,10	63,50	91°60
16,00	64,50	19,50	81°45
16,40	4,10	79,50	113°10
16,60	49,40	34,00	83°95
18,90	30,50	50,60	87°20
22,20	63,80	14,00	82°15
21,00	9,20	69,80	91°50
26,80	24,40	42,80	87°10
24,20	15,80	60,00	89°75

Eau %	Alc. éthyl. %	Alc. isoamyl. %	Temp. d'ébullition
27,90	28,80	43,30	86°80
29,50	42,30	28,20	84°60
29,75	56,20	14,05	83°75
34,65	56,20	9,15	82°25
34,80	31,60	33,60	86°65
35,20	14,80	50,00	88°00
35,80	24,10	40,10	87°80
38,45	30,75	30,80	86°45
38,80	38,70	22,50	86°10
41,30	35,20	23,50	85°50
42,20	17,90	29,90	88°25
45,60	40,90	13,50	84,00
46,98	34,00	19,02	85°60
52,50	28,40	19,10	86°60
53,60	14,20	30,20	89°00
61,60	27,50	10,90	86°40
64,20	15,90	19,90	91°00
72,10	18,20	9,70	87°80
88,85	9,55	1,60	90°90

A. — Etude des résultats expérimentaux

A l'aide de ces résultats, nous avons construit, sur notre graphique triangulaire, les isothermes d'ébullition de nos mélanges. (Nous donnons ce graphique à la fig. 40, superposé avec les courbes de rosée.)

Le mélange eau/alcool éthylique a été étudié déjà par de nombreux auteurs, depuis Sorel (1), Lord Rayleigh (2), jusqu'à Evans (3) : nous avons tenu, cependant, à déterminer un certain nombre de points sur le côté A. B. du triangle. Nous avons comparé nos résultats à ceux donnés par MM. Doroszewsky et E. Polansky (4). Nous avons constaté que nos résultats concordaient à 0°10 à 0°15 en plus, pour les nôtres : cette différence doit provenir d'une diffé-

(1) SOREL. *Distillations et rectifications*, p. 4, 1899.

(2) LORD RAYLEIGH. *Phil. Mag* (6^e s.), t. 4, p. 521, 1902.

(3) EVANS. *Indust. and Engin. Chem.*, t. 8, p. 201, 1916.

(4) DOROSZEWSKY et E. POLANSKY. *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. 73, p. 192, 1910.

rence de la pression d'expérience — nous avons ramené la pression à 760 m/m à 15° — et ces auteurs avaient ramené leurs pressions à 760 m/m , mais à 0° .

On sait que le système eau/alcool éthylique présente un mélange de point d'ébullition fixe, renfermant 4.43 % d'eau, et qui bout à $78^\circ 15'$, déterminé par les travaux de Le Bel (5) et des autres auteurs que nous venons de citer. Nous n'avons pas observé de mélange semblable pour le

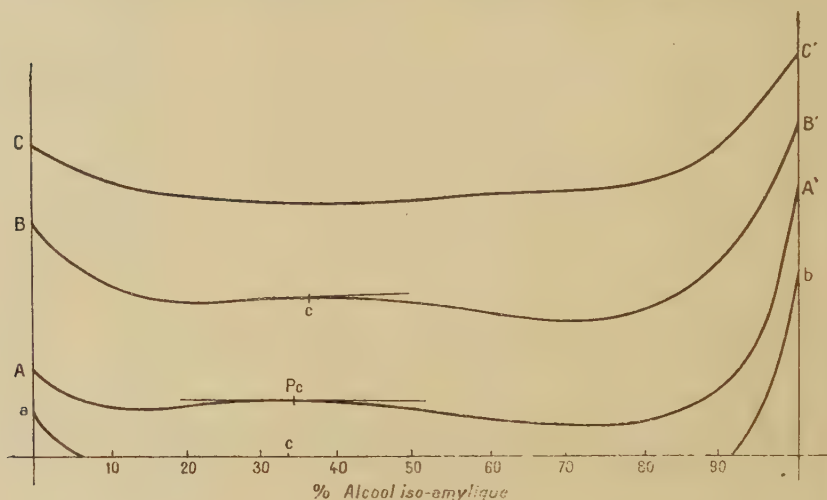


FIG. 36
Section de la nappe d'ébullition

système alcool éthylique/alcool isoamylique. L'étude du côté AC du triangle nous montre que l'addition de faibles quantités d'alcool isoamylique à l'alcool éthylique, élève très peu son point d'ébullition, alors que, au contraire, l'addition de traces d'alcool éthylique abaisse notablement la température d'ébullition de l'alcool isoamylique. Si nous considérons enfin les mélanges eau/alcool isoamylique, nous constatons que le point d'ébullition de l'eau est abaissé par la dissolution dans cette eau de traces d'alcool;

(5) LE BEL. C. R., t. 88, p. 912, 1879.

à la limite de miscibilité (à la température d'ébullition), c'est-à-dire pour un mélange renfermant 3,5 % d'alcool, le liquide bout à $94^{\circ}50$. De même, le point d'ébullition de l'alcool isoamylique tombe de $129^{\circ}5$ à $94^{\circ}5$, par l'addition de 12,5 % d'eau. Entre ces deux compositions, le système eau/alcool isoamylique est séparé en deux couches: par brassage, le mélange qui en résulte a un point d'ébullition constant et égal à $94^{\circ}5$, quelles que soient les proportions relatives des deux constituants.

Si nous nous déplaçons dans le triangle, en allant du côté BC vers le sommet A, autrement dit, si, à un mélange donné, non miscible par exemple, d'eau/alcool isoamylique, nous ajoutons des quantités croissantes d'alcool éthylique solvant, nous traversons d'abord la zone de non miscibilité complète, puis la zone de miscibilité à température élevée, puis de miscibilité à toutes températures. Nous constatons d'abord que les isothermes qui partent des côtés AB et AC du triangle s'infléchissent vers la zone de non miscibilité, dans laquelle elles pénètrent en deux points qui correspondent aux solutions conjuguées, puis se rejoignent suivant une portion rectiligne qui coïncide avec la droite de conjugaison. Les isothermes qui traversent seulement la zone de miscibilité temporaire présentent, dans cette zone, une portion de moins en moins rectiligne, les isothermes, enfin, entre 86° et $78^{\circ}15$, sont de plus en plus régulières au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la zone de trouble.

Menons, comme dans les chapitres précédents, un plan normal au plan du triangle, et qui soit, en même temps, tangent à la courbe de miscibilité à la température d'ébullition. Soit AA', la projection de ce plan.

Menons un deuxième plan tangent à la courbe de miscibilité à 0° , et de projection BB'. Enfin, menons un troisième plan parallèle au deuxième, mais dans la zone de miscibilité totale CC'.

Ces trois plans couperont la nappe d'ébullition. Nous avons représenté, dans la figure, les sections de cette nappe par les trois plans. Nous remarquons, dans la zone critique, une portion rectiligne dont l'inclinaison va en diminuant au fur et à mesure que l'on passe de la courbe I à la courbe II, puis à la courbe III.

La nappe d'ébullition de nos mélanges présente donc, dans la zone critique, un pallier semblable à celui que nous avons déjà observé pour les nappes représentatives des propriétés précédentes.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA CONDENSATION DES MELANGES DU SYSTEME EAU/ALCOOL ETHYLIQUE/ALCOOL ISOAMYLIQUE PRIS A L'ETAT DE VAPEUR

Dans notre introduction, nous avons parlé déjà des travaux antérieurs qui ont paru sur la question de la distillation des mélanges ternaires, nous n'y reviendrons pas.

I. — NOTIONS GENERALES

Au cours du chapitre précédent, nous avons vu les définitions des températures d'ébullition et de rosée. Lorsque la vapeur émise par un mélange liquide à l'ébullition se condense, sans retomber dans le liquide, la composition de ce liquide change — à moins, toutefois, que le liquide et la vapeur ne présentent la même composition — : on dit qu'il y a distillation.

La distillation est un phénomène irréversible.

Au cours de la distillation, ou de la condensation, les compositions des phases liquide et vapeur changent conti-

nuellement, et, à pression constante, la composition des deux phases est fonction de la température, le distillat s'appauvrit en constituant le plus volatil, comparativement à la vapeur émise par le liquide initial, et finalement, le distillat a la même composition que le liquide initial. Inversement, quand on refroidit une vapeur, si, à chaque instant, on isole le condensat, à chaque instant sa composition est moins riche que la vapeur en constituant le plus volatil, et plus riche que le condensat initial en ce même constituant.

Nous remarquerons enfin que, puisque chaque mélange présente un point d'ébullition et de rosée qui lui est propre, et puisque la composition du liquide et de la vapeur varient sans cesse, nous pouvons considérer la courbe de distillation et la courbe de rosée d'un mélange comme formées d'un faisceau de courbes de distillation et de condensation correspondant à chaque mélange.

Sans entrer dans le détail de la théorie mathématique de la représentation graphique de ces phénomènes, nous dirons seulement que, sur une représentation en coordonnées triangulaires, les points figuratifs du complexe initial, et les deux phases, liquide/vapeur, sont situés sur une même ligne droite. Le point figuratif du complexe partage la droite qui joint les points figuratifs des deux phases, en segments inversement proportionnels aux masses des deux phases.

II. — MODE OPERATOIRE

Pour l'étude de la distillation d'un système, on peut se contenter de déterminer les surfaces de rosée et d'ébullition des mélanges de ce système, mais pour faire l'étude complète de son équilibre, il faut, en outre, établir les relations qui existent entre les compositions des phases liquides et des phases vapeurs correspondantes.

Nous avons commencé par condenser une série de vapeurs. Nous avons analysé les condensats, puis nous avons attribué à chaque vapeur, comme composition moyenne, celle du condensat; la température de la vapeur, au moment de la condensation, était la température de rosée. Nos résultats, reportés sur un graphique en coordonnées triangulaires, nous ont permis de construire la nappe de rosée de nos mélanges; nous avons déjà construit la nappe d'ébullition: nous n'avons plus eu, ensuite, qu'à comparer les deux.

Pratiquement, la détermination de la nappe de rosée est assez délicate. En effet, nous obtenons les vapeurs par distillation partielle de mélanges liquides. Donc, la composition du liquide change au cours de la distillation et, par suite, la composition de la vapeur change aussi sans cesse (avant même toute condensation).

Donc, les résultats que nous obtiendrons ne peuvent être d'une extrême précision et nous devons nous contenter d'une moyenne. Nous pouvons, cependant, diminuer cette imprécision en éliminant, autant que possible, un certain nombre de causes susceptibles de modifier la composition de la vapeur. Il faut:

1° A chaque détermination, ne distiller qu'une très faible portion du liquide, pour que sa composition se modifie le moins possible au cours de cette opération.

2° Eviter un refroidissement, même partiel, de la vapeur, qui pourrait en changer la composition avant qu'elle soit isolée.

3° Eviter l'entraînement de gouttes de liquide par la vapeur.

Remarque. — Dans le cas des mélanges hétérogènes, bien que nous ayons deux phases liquides de compositions différentes, nous n'avons, en fait, qu'une composition de

vapeur à déterminer. Si nous appliquons, en effet la règle des phases, nous avons :

$$V = C + 2 - \varphi \text{ ou : } V = 3 + 2 - 3 = 2$$

A pression et température constantes, la composition des vapeurs est constante.

Nous avons encore considéré deux cas, suivant que nous étudions des liquides homogènes ou non, et nous avons employé un matériel différent.

A. — DISTILLATION DES LIQUIDES HOMOGÈNES

Notre appareil se composait, primitivement, d'un ballon en verre Pyrex de 300 cmc. environ, à col court, muni d'un bouchon qui était traversé par un tube en verre portant un ajutage latéral. Dans ce tube, descendait notre thermomètre Baudin qui nous avait servi pour l'ébullioscopie. A

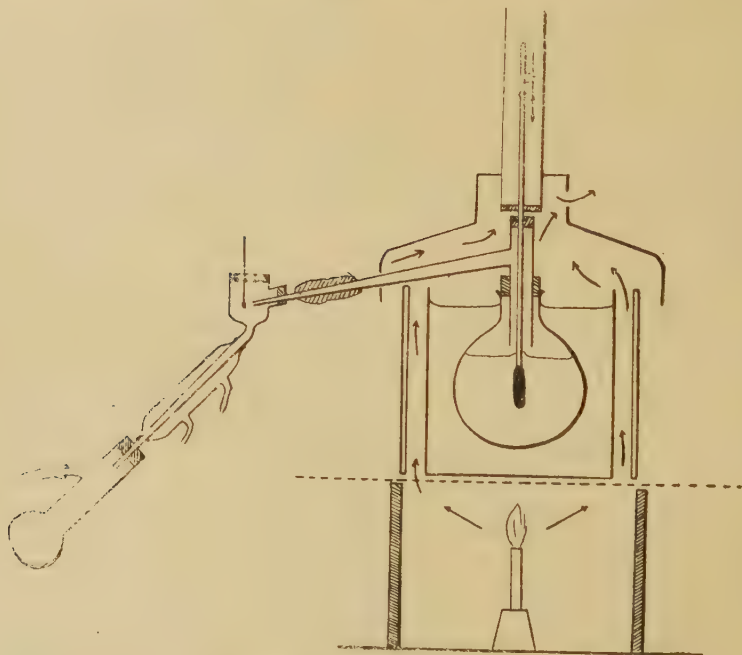


FIG. 37

Premier appareil pour l'analyse des vapeurs

chaque opération, nous introduisons dans l'appareil environ 250 gr. de liquide. Le ballon, une fois fermé, était plongé dans un bain de vaseline chauffé *très lentement*. Les vapeurs qui sortaient par l'ajutage latéral se condensaient ensuite. Pour éviter toute condensation et rétrogradation dans le ballon, le bain de vaseline était recouvert d'une cloche en aluminium qui concentrait les gaz du foyer et les obligeait à circuler autour de l'ajutage, lequel était ainsi maintenu à une température suffisante. Les vapeurs se condensaient dans un petit ballon relié au manostat.

Cet appareil ne nous ayant pas toujours donné des résultats constants, nous l'avons remplacé par un autre appa-

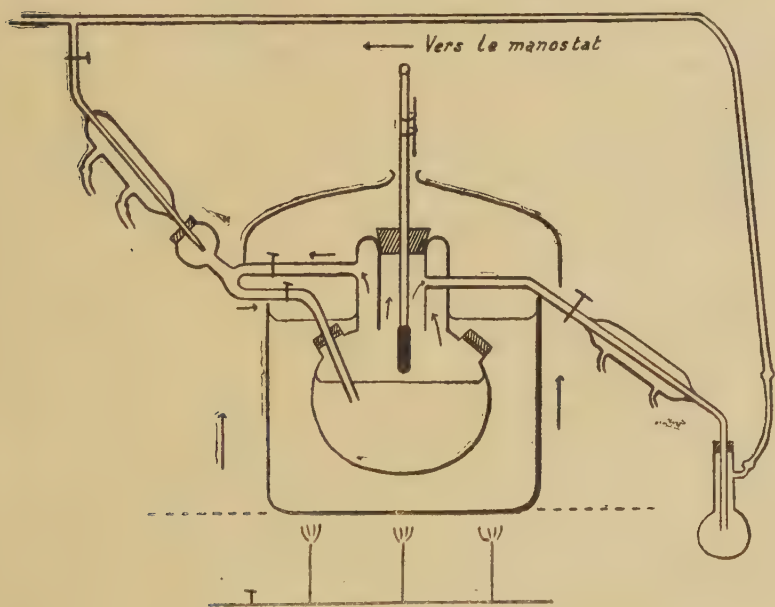


FIG. 38

reil, toujours en verre de Pyrex et dont nous donnons ici le schéma.

C'est un ballon de 550 cmc. environ, muni de deux tubulures latérales, et surmonté d'un col à double paroi. Ce col est fermé par un bouchon traversé par notre thermomètre

Baudin, monté comme précédemment. Un ajutage latéral étroit vient s'ouvrir dans le cylindre intérieur du col, et un autre dans la chemise extérieure.

Une des tubulures latérales ne sert — pour les mélanges homogènes — qu'au remplissage, puis elle est fermée d'un bouchon. L'ajutage qui part de la chemise extérieure est relié par un robinet à une ampoule à condensation, d'où les vapeurs condensées reviennent au ballon par la deuxième tubulure latérale, qui est à un niveau inférieur. Cette ampoule communique avec le manostat par l'intermédiaire d'un réfrigérant qui condense toutes les vapeurs qui peuvent être entraînées. Le tube partant de la cheminée centrale est soudé par un robinet à un réfrigérant, relié lui-même à un petit ballon de Wurts qui communique avec le manostat.

L'ensemble est plongé dans le bain de vaseline et coiffé par une cloche d'aluminium qui concentre les gaz autour de la colonne centrale dont la température est ainsi maintenue au moins égale à celle du bain.

L'appareil est alors chauffé très lentement. Le robinet de la chemise étant ouvert, le robinet de la colonne centrale étant fermé, les vapeurs qui s'échappent se condensent dans l'ampoule, puis retombent dans le ballon. Lorsque la température s'est maintenue constante pendant 20 à 30 minutes, on ferme le robinet de la chemise et on ouvre rapidement le robinet qui communique avec le cylindre central. Celui-ci, étant plongé depuis assez longtemps dans la vapeur que l'on veut étudier, est à la même température: il ne se produira aucune condensation sur ses parois. Les vapeurs sont dirigées vers le condenseur où on les isole. Notre prélèvement étant très court, la chemise — bien calorifugée, du reste, et chauffée par les gaz comme elle l'est — n'a pas le temps de se refroidir, et nous n'avons pratiquement pas de condensations à craindre.

B. — CONDENSATION DES LIQUIDES NON HOMOGÈNES

L'installation est la même; dans le liquide à étudier, nous introduisons un agitateur à hélice, soit, dans le cas de notre ballon simple, par le tube central, soit, dans le cas de notre deuxième appareil, par la deuxième tubulure latérale, celle qui reste fermée pour la distillation des liquides homogènes.

Dans chaque cas, nous distillons moins de 20 gr. du liquide, ce qui correspondait à moins de $1/10^e$ de la masse de mélange mis en œuvre.

Analyse des distillats

Les vapeurs se condensaient dans le tube et tombaient dans le ballon de Wurtz à la vitesse de 1 à 2 gr. par minute, en moyenne. Différents cas pouvaient se présenter pour l'étude de ce distillat, suivant que le liquide initial était binaire ou ternaire, et suivant que le distillat était homogène ou non.

a) *Le cas le plus simple* était celui où le liquide initial était un mélange eau/alcool éthylique, ou bien alcool éthylique/alcool isoamylique: dans ce cas, le distillat est toujours homogène. Il suffisait de déterminer une de ses constantes (densité ou réfraction, ou tension superficielle): en reportant la valeur déterminée sur un des diagrammes que nous avons établis dans la première partie de notre étude, nous obtenions immédiatement la composition du distillat. En fait, nous ne nous sommes jamais contentés d'une constante, mais nous en avons toujours déterminé deux, afin de contrôler nos résultats.

b) *Un cas un peu plus complexe* est celui d'un mélange ternaire homogène, donnant à la distillation un distillat également homogène: dans ce cas, il nous faut déterminer deux constantes de ce distillat. Nous avons toujours pris

l'indice de réfraction et la densité ou la tension superficielle, suivant les cas: parfois même, nous avons déterminé les trois constantes lorsque deux ne nous donnaient pas une précision suffisante.

c) *Il arrivait enfin que* la distillation (même d'un liquide homogène) donnait un distillat trouble: les procédés précédents ne pouvaient plus servir pour l'étude de ce liquide. Nous avons songé à une technique qui a été employée dans des cas semblables: séparer les deux couches de liquide avec une ampoule à décantation, puis les étudier séparément. Cette technique a pu donner des résultats avec des liquides très peu miscibles, comme l'eau et le benzène par exemple, mais, en général, nous la croyons franchement mauvaise. Il faudrait attendre fort longtemps pour avoir une séparation parfaite des deux couches. Nous avons préféré homogénéiser nos deux couches avant de les étudier. Pour cela, le distillat était soigneusement pesé (soit 20 gr.), puis, on lui ajoutait une quantité d'alcool absolu suffisante pour l'homogénéiser (10 gr., par exemple), et on pesait exactement le tout. Le liquide ainsi obtenu était ensuite analysé par les méthodes précédentes, et, sur le graphique trilinéaire, nous portions le point P représentatif de la composition ainsi déterminée. La droite qui joint le sommet Alcool éthylique au point P, prolongée d'une longueur égale au rapport 10 gr./20, nous donnait un deuxième point P' représentatif de la composition du distillat hétérogène.

Connaissant la masse et la composition de la vapeur condensée, nous en déduisions la masse et la composition du résidu avant de le soumettre à une deuxième distillation. A titre de vérification, nous avons également, dans quelques cas, fait ce même calcul après la deuxième distillation, puis nous avons analysé le résidu afin de vérifier que sa composition concordait sensiblement avec nos calculs.

Nous avons essayé aussi de soumettre le résidu à une troisième distillation, mais les résultats obtenus devenant trop peu précis, nous avons renoncé à cette troisième distillation et nous n'avons tenu aucun compte des résultats obtenus, que nous n'avons même pas fait figurer dans ce travail.

Nous donnons, dans le tableau ci-joint, les résultats de nos mesures. Nous avons indiqué, pour chaque mélange étudié, le point d'ébullition, la composition centésimale du liquide initial, l'indice de réfraction, la densité et la composition centésimale de la vapeur correspondante.

I. — *Courbes de distillation sous 760 mm. des mélanges d'eau et d'alcool isoamylique*

N°	Ebull.	Distillation		Liquide	
		Eau %	Alc. isoamylique	Eau %	Alc. isoamylique
1	94°5	45,00	55,00	97,00	3,00
	96°	72,00	28,00	98,40	1,60
2	94°4	45,00	55,00	92,00	8,01
	99°	70,00	30,00	98,00	2,00
3	94°5	34,00	56,00	71,10	28,90
	94°4	43,00	57,00	73,00	27,00
4	94°5	44,00	56,00	50,10	49,90
	94°6	42,06	58,00	51,00	49,00

5	94°4	44,00	56,00	38,00	62,00
	94°5	42,80	57,20	37,20	62,80
6	94°5	41,50	58,50	19,15	80,85
	95°5	44,00	56,00	11,00	89,000
8	96°	39,50	60,50	9,90	90,10
	96°8	34,50	65,50	7,80	92,20
9	99°5	32,00	68,00	4,70	95,30
	100°	31,20	68,80	4,10	95,90

II. — *Courbes de distillation, sous 760 mm., des mélanges alcool isoamylque et alcool éthylique*

N°	Ebull.	Distillat			Liquide		
		Alc. éthyl. %	Alc. isoamyl. %	n_D^{20}	Alc. éthyl. %	Alc. isoamyl. %	
10	121°	13,00	87,00	1,3980	4,63	95,37	
	122°	12,00	88,00	1,4002	4,20	95,80	
11	108°	46,55	54,00	1,3845	36,35	83,65	
	110°	42,50	57,50	1,3860	14,00	86,00	
12	93°	79,50	20,50	1,3712	32,77	67,23	
	94°	78,20	21,80	1,3718	30,50	69,50	
13	86°0	88,00	12,00	1,3666	50,10	49,90	
	86°4	87,50	12,50	1,3670	48,50	51,50	

14	83°0	92,50	7,50	1,3658	66,17	33,83
	83°5	91,00	9,00	1,3662	65,00	35,00
15	80°0	93,50	6,50	1,3658	85,95	14,05
	80°0	93,40	6,60	1,3656	85,30	14,70
16	79°5	95,00	5,00	1,3643	92,45	7,55
	78°5	95,10	4,90	1,3648	92,25	7,75
17	79°0	96,00	4,00	1,3640	98,00	2,00
	79°0	96,30	3,70	1,3638	98,15	1,85
18	88°0	85,00	15,00	1,3672	49,60	50,40

III. — Courbes de distillation, sous 760 mm., des mélanges eau, alcool éthylique, alcool isoamylique

N°	Ebul.	Distillat					Liquide		
		Eau %	Ethylique %	Isoamylique %	d_{20}	n_D^{20}	Eau %	Alc. éthyl. %	Alc. isoamyl %
19	87°1	29,50	48,00	22,50	0,865	1,3720	28,00	28,80	43,00
	87°4	31,60	38,60	29,80	0,868	1,3725	28,00	27,50	44,50
20	83°2	10,50	81,50	8,00	0,828	1,3660	29,75	56,00	14,25
	83°6	10,80	81,20	8,00	0,830	1,3658	30,00	55,25	14,75
21	91°0	65,00	27,00	8,00	0,943	1,3575	88,85	9,55	1,60
	91°0	65,30	26,80	7,90	0,945	1,3580	89,05	9,45	1,50
22	82°0	8,00	94,00	8,00	0,815	1,3660	16,00	64,00	20,00
	82°0	8,10	93,80	8,10	0,815	1,3664	16,50	61,10	22,40
23	89°8	37,00	32,00	31,00	0,880	1,3745	24,00	16,00	60,00
	89°9	36,20	32,10	31,70	0,880	1,3740	22,50	15,20	62,30

24	113°0	27,00	5,00	68,00	trouble	trouble	7,00	3,00	90,00
	118°0	25,50	4,50	70,00	»	»	6,35	2,85	91,80
25	88°5	39,00	8,00	53,00	»	»	16,00	4,00	80,00
	89°5	37,50	7,50	55,00	»	»	14,20	3,70	82,10
26	91°0	43,00	36,00	21,00	0,878	1,3710	64,00	16,00	20,00
	92°0	42,50	35,50	21,00	0,885	1,3715	65,60	15,20	19,20
27	89°0	36,00	40,00	24,00	0,880	1,3720	56,00	14,00	30,00
	89°5	37,00	37,50	25,50	0,880	1,3725	57,40	12,20	07'08
28	87°8	28,50	48,00	23,50	0,865	1,3725	36,00	24,00	40,00
	88°0	30,20	45,60	24,20	0,868	1,3728	36,50	22,00	41,50
29	86°5	26,50	56,00	17,50	0,865	1,3700	38,45	30,75	30,80
	87°0	29,50	50,50	20,00	0,868	1,3710	40,00	28,60	31,40

86°5
87°0

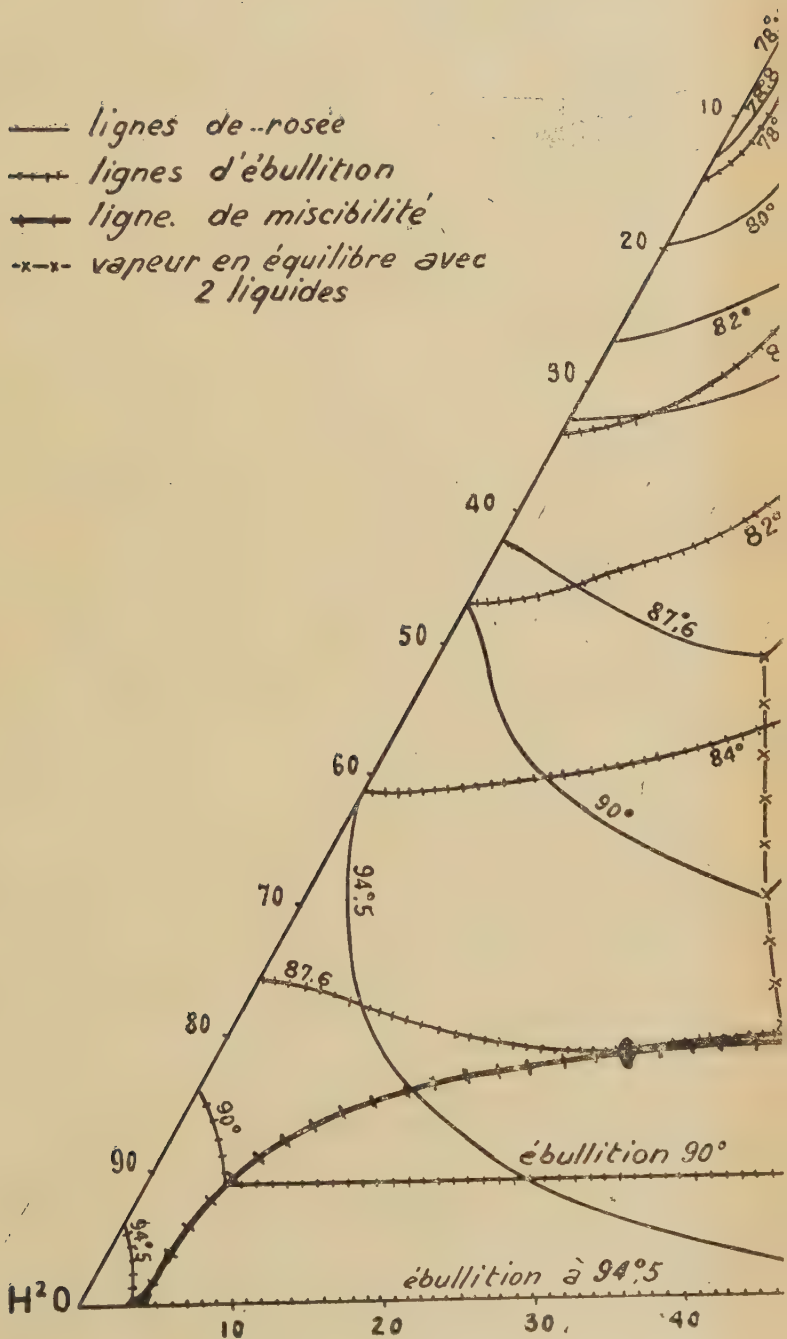
N°	Ebul.	Distillat					Liquide		
		Eau %	Ethylique %	Isoamylique %	d ₂₀	n _D ²⁰	Eau %	Alc. éthyl. %	Alc. isoamyl %
30	85°2	43,00	45,50	11,50	0,895	1,3670	70,98	17,40	11,62
	89°5	44,00	44,80	11,20	0,900	1,3665	73,80	16,00	11,20
31	89°0	28,00	49,00	23,00	0,860	1,3725	15,00	27,20	57,80
	89°2	27,00	47,00	26,00	0,860	1,3735	15,00	25,00	60,00
32	90°0	38,00	29,00	33,00	0,882	1,3750	40,00	11,80	48,20
	90°0	43,00	22,00	35,00	trouble	trouble	40,50	9,50	50,00
33	86°0	15,00	67,00	18,00	0,853	1,3710	24,50	57,00	18,50
	86°5	16,50	66,00	17,50	0,856	1,3710	25,00	56,00	19,00
34	86°0	30,00	64,00	6,00	0,870	1,3662	64,25	5,75	30,00

35	85°0	13,50	72,50	14,00	0,833	1,3690	16,00	43,00	41,00
36	88°0	12,00	78,00	10,00	0,828	1,3670	56,00	54,27	39,70
37	86°8	30,00	60,00	10,00	0,870	1,3680	54,80	27,60	17,60
38	91°0	57,03	38,00	5,00	0,920	1,3620	86,03	10,00	3,95
39	89°0	32,00	48,00	20,00	0,867	1,3708	24,80	22,80	52,40
40	86°0	21,00	66,00	13,00	0,845	1,3685	22,00	40,00	38,00

IV. — *Courbes de distillation, sous 760 mm., des mélanges d'eau, alcool éthylique*

N°	Distillat		Alcool éthyl. 1 %	Liquide	
	Ebull.	Eau %		Eau %	Alc. éthylique
41	90°2	48,00	52,00	89,00	11,00
42	87°6	42,00	58,00	82,80	17,20
43	87°5	40,00	60,00	80,08	19,92
44	84°5	35,80	64,20	66,50	33,50
45	83°2	33,40	66,60	60,10	39,80
46	80°1	20,80	79,20	32,20	67,80
47	79°1	14,20	85,80	19,80	80,20
48	79°0	9,80	90,20	10,50	89,50
49	78°8	4,50	95,50	4,80	95,20

- lignes de rosée
- +— lignes d'ébullition
- +— ligne de miscibilité
- x-x- vapeur en équilibre avec 2 liquides



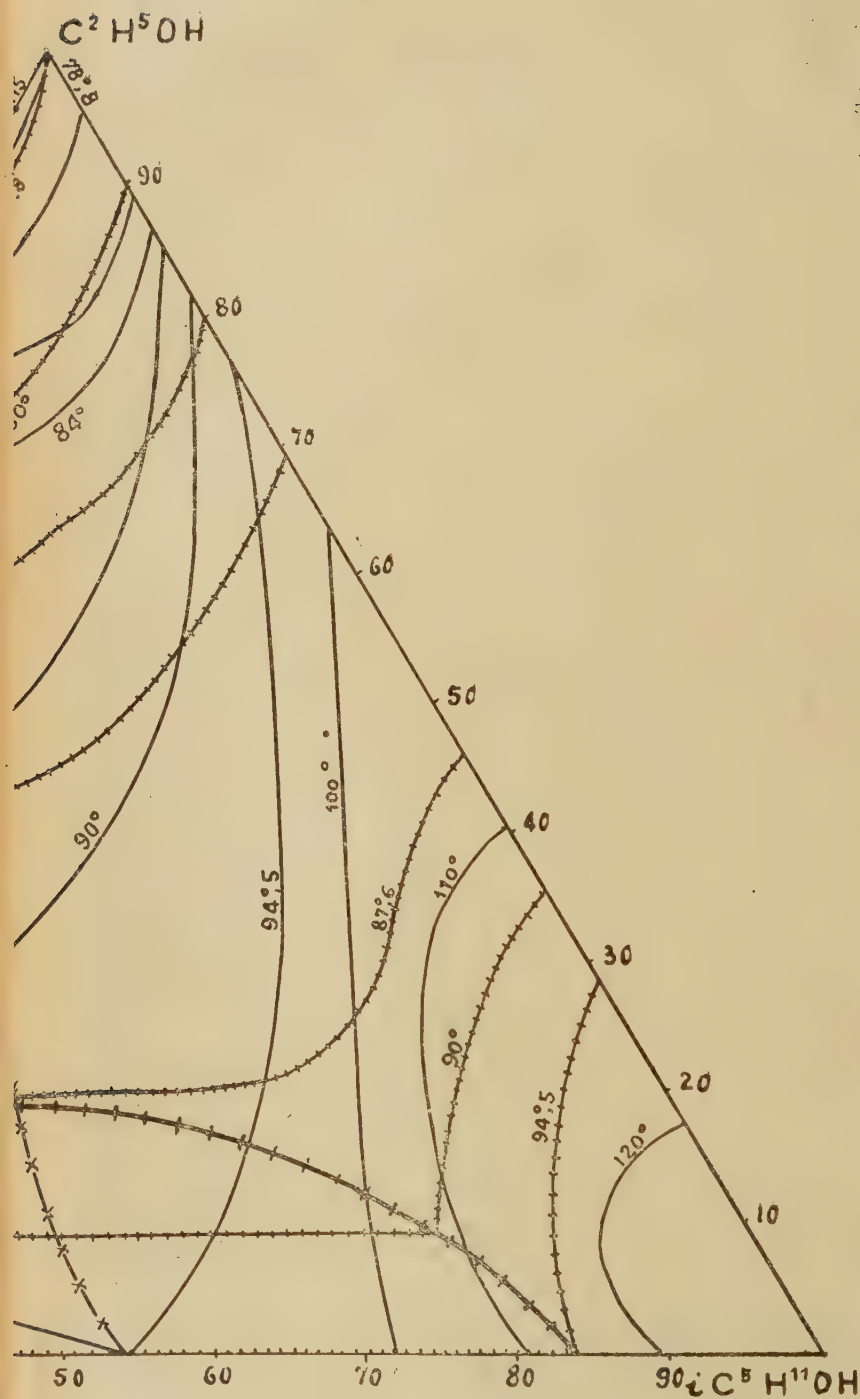


Fig. 40

rosée des mélanges d'eau, alcool éthylique,
cool isoamylique

IV. — CONSTRUCTION DU DIAGRAMME DE ROSÉE

En possession de ces chiffres, nous avons pu construire le diagramme de rosée de notre système. Pour cela, nous avons admis (d'accord avec les physico-chimistes qui ont fait déjà des recherches analogues), que la composition des distillats du tableau précédent était identique à celle de la vapeur en équilibre avec le résidu liquide, au début du fractionnement. Comme nous ne distillons qu'une faible portion de ce résidu, sa composition n'a pas le temps de changer sensiblement, et notre approximation est encore suffisante. La température d'ébullition du résidu est donc, avec une approximation très suffisante, la température de rosée de la vapeur qui a pour composition celle du distillat. Sur notre diagramme en coordonnées triangulaires, au point figuratif de la composition de chaque distillat, nous porterons la température de rosée correspondante. Nous déterminerons ainsi sur cette surface des séries de points: en joignant les points qui ont les mêmes températures de rosée, nous pourrons ainsi tracer, sur la surface du triangle, avec une approximation très suffisante, les courbes isobares, et isothermes de rosée. Pour les mélanges de deux constituants, mélanges qui correspondent aux côtés du triangle, nous avons construit trois diagrammes, en coordonnées rectangulaires, des variations des points de rosée avec la composition des mélanges considérés, en fonction des concentrations relatives des deux constituants. Nous avons ensuite transposé les résultats sur les côtés du triangle.

Pour la courbe de rosée du mélange eau/alcool éthylique, nous aurions pu nous contenter, pour la construire, d'utiliser les travaux antérieurs et les chiffres donnés dans les tables de constantes physiques, mais nous avons pré-

féré les déterminer nous-mêmes directement, par l'expérience.

Nous avons opéré de même pour le système alcool éthylique/alcool isoamylique, et nous avons obtenu une courbe qui ne présente ni maximum ni minimum.

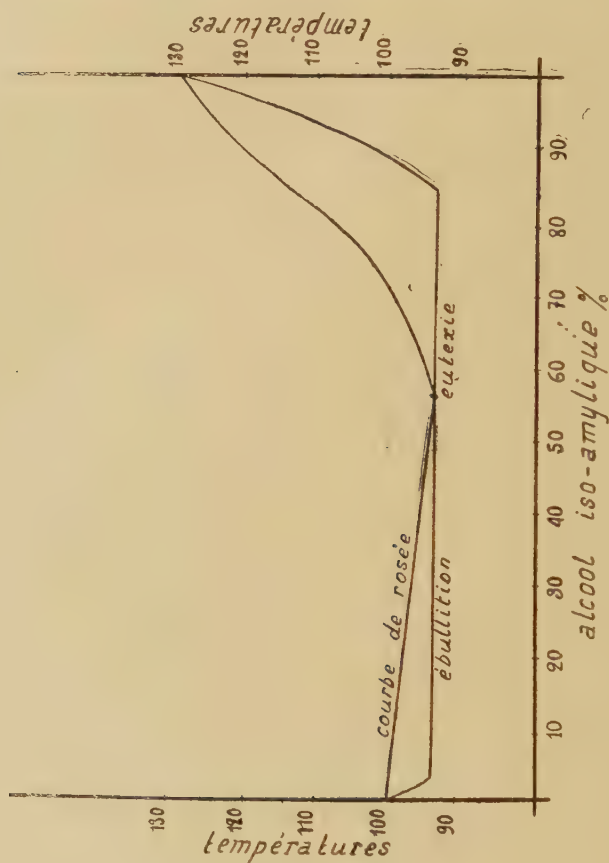


Fig. 39

Courbes d'ébullition et de la rosée des mélanges d'eau et alcool isoamylique

Quant au système eau/alcool isoamylique, et partant de l'eau pure, par addition d'alcool, son point de rosée va en diminuant très rapidement, jusqu'à la teneur de 10 %

d'alcool, ce qui correspond à un point de rosée de 98; puis, le point de rosée s'abaisse lentement jusqu'à 94,5, ce qui correspond à une teneur de 56 % d'alcool. Ensuite, la température de rosée remonte régulièrement jusqu'à 130, qui est celle de l'alcool isoamylique pur. Dans le graphique (39) ci-joint, nous donnons les courbes de rosée et d'ébullition des mélanges d'eau et d'alcool isoamylique en fonction des concentrations. Nous voyons que ces deux courbes se rencontrent au point 56 % d'alcool.

Nous avons tracé également, dans un graphique en coordonnées trilinéaires, les courbes isothermes de rosée, projection des courbes de niveau de la surface de rosée. Comme pour les graphiques précédents, les concentrations sont évaluées en grammes et rapportées à 100 gr. de mélange. Nous donnons ce graphique superposé avec le graphique des courbes d'ébullition (fig. 40).

La nappe présente une dépression dont le minimum correspond à la température minima de 78,15 (ébullition et rosée de l'alcool éthylique pur). Le sillon passe ensuite dans la zone critique de miscibilité (à la température correspondante), puis il aboutit, dans la zone des mélanges liquides non homogènes, sur le côté eau/alcool isoamylique, au point correspondant à une teneur de 56 % en alcool. En allant vers le sommet eau, la pente est assez faible; en allant vers le côté des alcools, la pente est assez rapide.

CHAPITRE III

ETUDE DES DOMAINES DU LIQUIDE ET DE LA VAPEUR

Nous pouvons étudier maintenant, avec plus de détails, le système ternaire eau/alcool éthylique/alcool isoamylique, sous la pression constante de 760 ^m/_{mm}, à des tempéra-

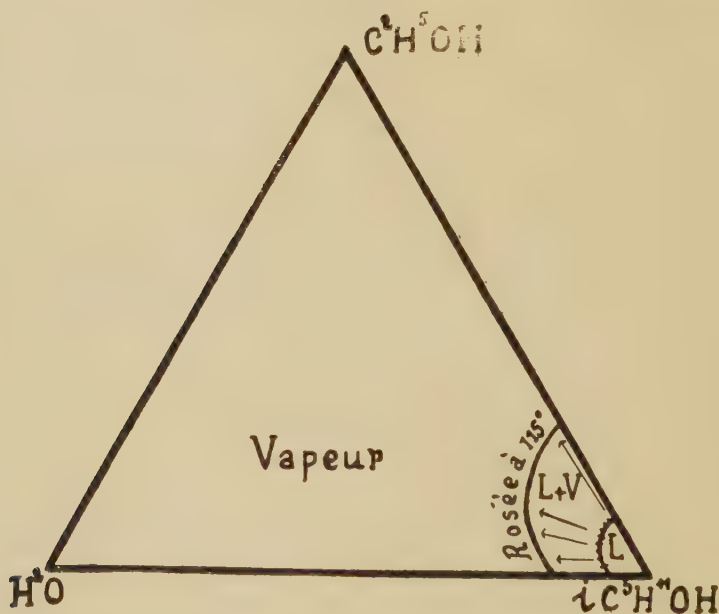


FIG 41

Système eau, alcool éthylique, alcool isoamylique (isotherme à 115°)

tures comprises entre 130° et 75° centigrades, en nous servant pour cette étude des résultats obtenus dans nos recherches sur l'ébullition et la condensation des mélanges de ce système.

A une température supérieure à 130° , tout le système est à l'état de vapeur. A $129^{\circ}/130^{\circ}$, l'alcool isoamylique se condense, et la température continuant à s'abaisser, autour

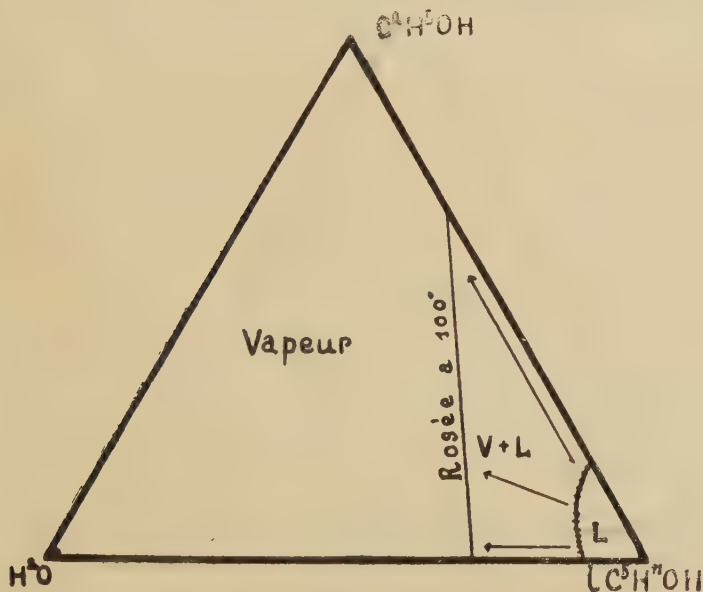


FIG. 42

Système eau, alcool éthylique, alcool isoamylique (isotherme à 100°)

du sommet du triangle correspondant à ce composé, apparaissent deux domaines limités par les courbes de rosée et d'ébullition du système ternaire.

Considérons, par exemple le système à 115° . Nous voyons que la courbe d'ébullition délimite autour du sommet alcool isoamylique un petit domaine dans lequel tous les mélanges sont à l'état liquide et un domaine de vapeur saturante en équilibre avec un liquide homogène. Au delà de la courbe de rosée, tout le système est à l'état de vapeur.

Si la température continue à s'abaisser, à 100° , les domaines du liquide et de la vapeur saturante se sont étendus au détriment du domaine de la vapeur, et, à cette température, un nouveau champ de condensation apparaît autour du sommet correspondant à l'eau pure.

A 95° , le triangle est partagé en cinq domaines. Au centre, à partir du sommet alcool éthylique, jusqu'au côté

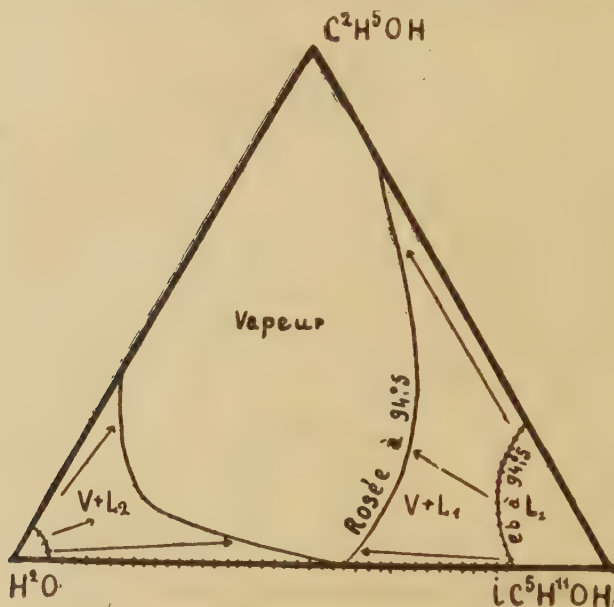


FIG. 43

Système eau, alcool éthylique, alcool isoamylique (isotherme à $94^{\circ}5$)

opposé, est le domaine de la vapeur; de chaque côté, un domaine de vapeur saturante, et un domaine liquide homogène autour des deux autres sommets du triangle.

A $94^{\circ}5$, les deux courbes d'ébullition atteignent la ligne de trouble à cette température, puis se rejoignent le long du côté eau/alcool isoamylique. Les courbes de rosée se rejoignent aussi sur le côté eau/alcool isoamylique, en un point A qui correspond à un mélange renfermant 56 % d'alcool et 44 % d'eau.

Au-dessous de $94^{\circ}5$, le domaine de la vapeur diminue et n'atteint plus le côté eau/isopentanol.

A 90° , par exemple, notre triangle est partagé en sept domaines: un domaine vapeur limité par la courbe de rosée et les deux côtés du triangle; deux domaines liquides homogènes L_1 et L_2 , autour des deux angles de la base du triangle; un domaine liquide non homogène compris entre la base du triangle, la courbe d'ébullition et les deux

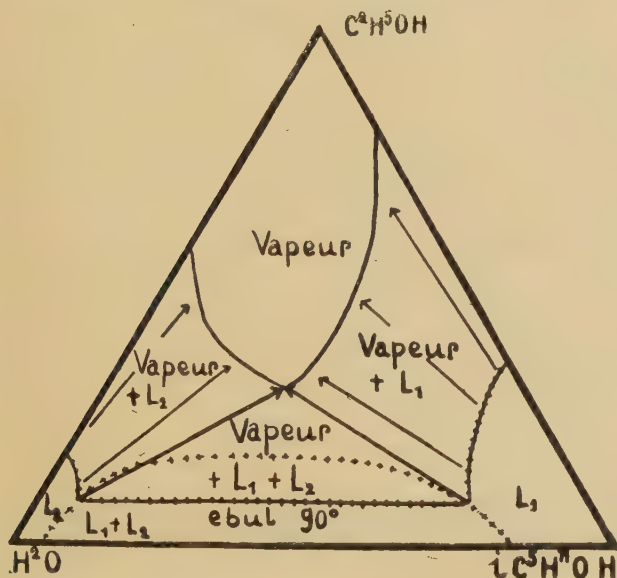


FIG. 45

Système eau, alcool éthylique, alcool isoamylique (isotherme à 90°)

portions de la ligne de trouble correspondant à cette température; deux domaines vapeur saturante entre les courbes de rosée et d'ébullition; enfin, un triangle limité par la courbe d'ébullition et les deux lignes de distillation des deux solutions conjuguées qui sont sur la limite de trouble, triangle qui correspond à l'équilibre vapeur/liquide non homogène.

A $87^{\circ}6$, la courbe d'ébullition est simplement tangente à la courbe de miscibilité à cette température. Le domaine

vapeur, en équilibre avec deux liquides, se réduit à une droite, qui est la ligne de distillation qui joint le point de tangence à la ligne de rosée.

Au-dessous de $87^{\circ}6$, la courbe d'ébullition n'atteint plus la ligne de trouble et le triangle ne comprend plus que quatre domaines: le domaine de la vapeur; le domaine vapeur liquide homogène, compris entre les courbes de

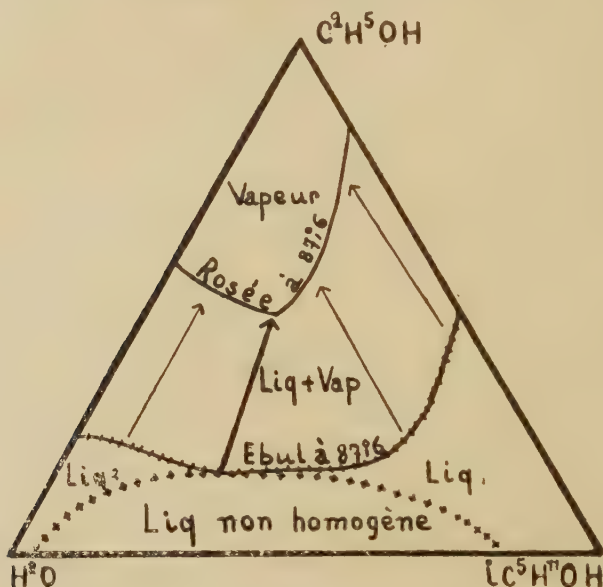


FIG. 46

Système eau, alcool éthylique, alcool isoamylique (isotherme à $87^{\circ}6$)

rosée et d'ébullition; le domaine liquide homogène et le domaine liquide non homogène à la température considérée.

La température continuant à s'abaisser, à 84° par exemple, le domaine de la vapeur est réduit à une petite zone autour du sommet correspondant à l'alcool éthylique, le domaine liquide/vapeur saturant est également réduit et le domaine du liquide, homogène ou non, occupe presque tout le triangle.

A 80°, le domaine vapeur a encore diminué.

A 78°8, les deux courbes de rosée et d'ébullition se rejoignent au sommet alcool éthylique. Le domaine de la vapeur se trouve réduit à un petit espace entre la courbe de rosée et le côté eau/alcool éthylique. Le domaine de la vapeur saturante est réduit à une étroite zone entre les deux courbes de rosée et d'ébullition et une portion du

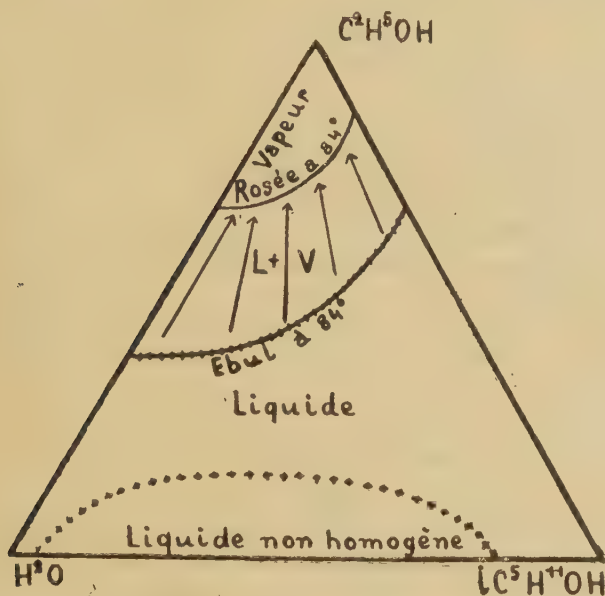


FIG. 47

Système eau, alcool éthylique, alcool isoamylique (isotherme à 84°)

côté eau/alcool éthylique. Tout le reste du triangle est le domaine des liquides.

Enfin, à 78°15, le mélange eutectique, de composition 4.43 % d'eau et 95,57 % d'alcool, à son tour précipite, et le champ liquide s'étend sur tout le triangle. Au-dessous de cette température, aucun mélange d'eau avec les alcools éthylique et isoamylique ne peut exister à l'état de vapeur, sous la pression de 760 ^m/_m.

En conclusion, au point de vue rectification, nous cons-

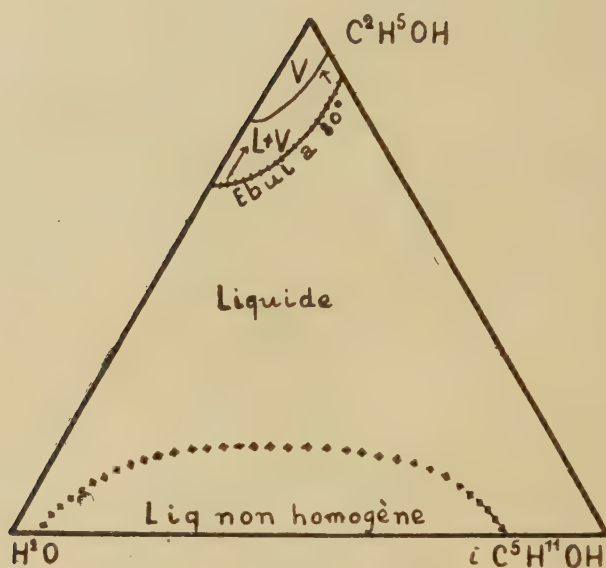


FIG. 48

Système eau, alcool éthylique, alcool isoamylique (isotherme à 80°)

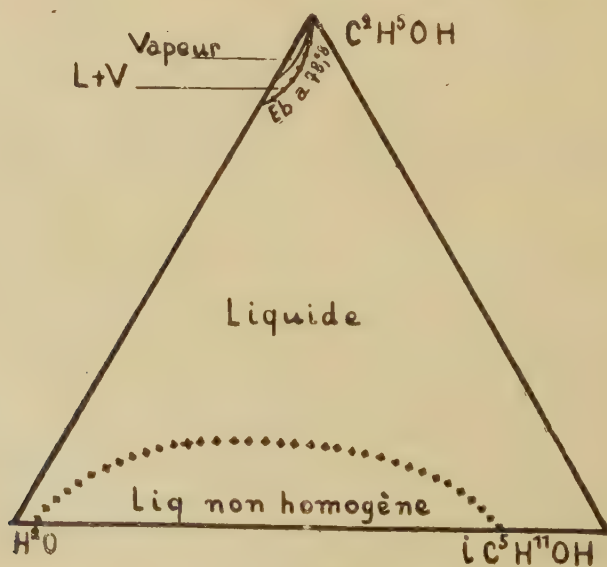


FIG. 49

Système eau, alcool éthylique, alcool isoamylique (isotherme à 78°8)

tatons que, entre 100° et 129° , nous condensons les mélanges les plus riches en alcool isoamylique (de 30 % à 100 %), et les plus pauvres en eau (de 0 % à 30 % au maximum). Entre 100° et 95° , les vapeurs qui se condensent sont, au contraire, les plus riches en eau (de 60 % à 100 %). Audessous de 95° , jusqu'à $78^{\circ}8$, les vapeurs que l'on sépare sont les plus riches en alcool éthylique.

Partant d'un mélange en proportions quelconques de ces trois constituants, la température moyenne des vapeurs au sommet de la colonne, au cours de la rectification, fournit déjà une idée approximative de la composition du distillat.

CHAPITRE V

DISTILLATION DES HUILES DE FUSELS SYNTHETIQUES

ETUDE DE LA DISTILLATION DES MÉLANGES DU SYSTÈME
EAU/ALCOOL ÉTHYLIQUE/ALCOOL ISOAMYLIQUE

I. — PRINCIPES

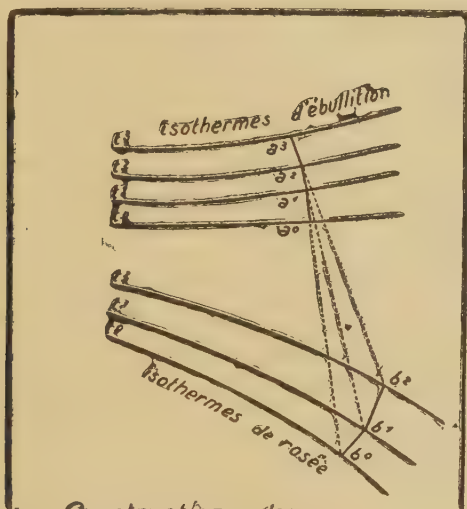
Au cours des pages précédentes, nous avons construit les diagrammes d'ébullition et de rosée de nos mélanges. En possession de ces deux éléments, nous avons pu étudier les déplacements d'équilibre avec la température et tracer les chemins décrits par les points figuratifs du liquide et de la vapeur au cours de la vaporisation et de la condensation.

M. Schreinemakers a démontré, en effet (1), que l'on peut construire les courbes de distillation (décrites par le résidu liquide) et les courbes de condensation (décrites par la vapeur) lorsque la correspondance liquide/vapeur a été déterminée sur chaque isotherme du diagramme. Par exemple, dans la figure ci-jointe, nous avons tracé un certain nombre d'isothermes d'ébullition et de rosée. Le

(1) *Arch. Néerl.* (S. II), t. 7, p. 137, 1902.

mélange dont le point figuration est en a_0 , émet à la température t_0 une vapeur dont le point figuratif est en b_0 à l'origine. Au cours de la distillation, le point figuratif du liquide passe en a_1 sur l'isotherme t_1 et l'on a ($b_0 - a_0 - a_1$) sur la même droite. A son tour, le mélange a_1 distille et émet à la température t_1 une vapeur dont le point figuratif se trouve en b_1 sur l'isotherme de rosée t_1 , etc...

Si nous joignons les points figuratifs [$a_0 - a_1 - a_2... a_n$], nous obtenons une courbe. Cette courbe nous représente



Construction des
courbes de distillation

FIG. 50

le chemin parcouru par le point figuratif de la composition de la phase liquide, au cours de la distillation. De même, en joignant les points b_0, b_1, b_n , nous obtenons une courbe qui nous représente le chemin parcouru par le point figuratif de la composition de la vapeur au cours de la distillation: c'est la courbe de distillation ou de condensation de la vapeur.

Nous fondant sur ce principe, nous avons pu, à l'aide des

résultats obtenus au cours des chapitres précédents, construire les courbes de distillation du système ternaire eau/alcool éthylique/alcool isoamylique,

II. — RAPPORT DES NAPPES DE ROSEE ET D'EBULLITION

Superposons, dans un même triangle (*fig. 40*), les projections des isothermes tracées sur les nappes de rosée et d'ébullition. L'examen de ces graphiques nous montre que les isothermes ne coïncident qu'aux points correspondants aux trois sommets (donc aux trois constituants purs) et aux deux points situés, l'un sur le côté eau/alcool éthylique (correspondant à l'eutectique à 95,57 % d'alcool) et l'autre à un point situé sur le côté eau/alcool isoamylique (correspondant à un mélange de 56 % d'alcool et 44 % d'eau).

Les nappes d'ébullition et de rosée ne sont donc tangentes qu'en ces points et notre système ne présente ni point ni ligne azéotrope dans l'intérieur du triangle.

Il n'existe donc pas de mélange ternaire eau/ alcool éthylique/alcool isoamylique, qui puisse distiller sans modification de sa composition.

III. — COURBES DE DISTILLATION

Lorsque l'on distille un complexe d'eau/alcool éthylique/alcool isoamylique, le point figuratif du résidu est, à chaque instant, sur la surface d'ébullition; il décrit sur cette surface une ligne d'équilibre qui lui est propre.

Partant des principes énoncés plus haut, nous avons pu construire un certain nombre de courbes de distillats de notre système.

Nous considérerons d'abord les mélanges situés dans le champ hétérogène: pour ces liquides, l'isotherme d'ébullition se confond avec la droite de conjugaison. Tous les

mélanges situés sur une même ligne de conjugaison émettent la même vapeur. Le lieu des points figuratifs des vapeurs de toutes les solutions conjuguées sera une ligne



FIG. 51
Construction des lignes de distillation

d'eutexie A. E. Tous les mélanges dont le point figuratif est situé sur l'isotherme 89°, par exemple, sont partagés en deux couches, de points figuratifs α et α' qui donnent une vapeur commune, dont le point figuratif est en A.

Les mélanges situés sur les isothermes 90° , 91° , 92° , etc., donnent de même des vapeurs dont les points figuratifs sont en B. C. D., etc... Enfin, les mélanges eau/alcool isoamylique, dont la composition est comprise entre les limites e, e', dont le point d'ébullition est $94^{\circ}5$, donnent une vapeur de même point de rosée, $94^{\circ}5$, dont la composition est en E.

Etudions, maintenant, la distillation d'un mélange de composition α , par exemple. Ce mélange bout à 89° en donnant une vapeur de composition A. Par distillation, la composition du liquide change, il s'appauvrit en constituant le plus volatil, et son point d'ébullition s'élève à 90° . La composition du résidu s'éloigne de celle du liquide initial, et le point figuratif se déplace sur la droite $A\alpha$, jusqu'en B, situé sur l'isotherme de 90° . A ce moment, le résidu émet une nouvelle vapeur, dont la composition est en B. Si l'on continue à distiller, le résidu se déplace sur la droite $B\beta$, jusqu'en γ , point situé sur l'isotherme 91° . Le résidu émet alors une vapeur de composition située en C.

Puis, le résidu se déplace sur la droite $C\gamma$ jusqu'en δ , point situé sur l'isotherme 91° . A ce moment, il émet une vapeur dont le point figuratif est en D, etc...

Donc, finalement, au cours de la distillation, la composition du résidu décrit la courbe $\alpha, \beta, \gamma, \delta$.

Nous pourrions, de cette manière, tracer un grand nombre de courbes de distillation à travers la zone hétérogène, et prévoir le chemin que suivra un résidu de composition quelconque.

Sur le graphique ci-joint, nous avons tracé ainsi dix de ces courbes.

Pour les mélanges situés dans le champ homogène, nous ne pouvons opérer de même. S'il nous était possible de suivre expérimentalement un même liquide à travers huit ou dix distillations, nous pourrions ainsi suivre expérimentalement la marche du résidu à travers tout le triangle.

Avec trois ou quatre mélanges bien choisis, nous pourrions tracer autant de chemins à travers la zone homogène qui nous permettraient de connaître à l'avance la distillation d'un mélange quelconque. En fait, nous avons vu que nous ne pouvons pas soumettre un mélange à plus de trois distillations. Nous avons donc étudié, non pas trois ou quatre, mais bien plus de trente mélanges.

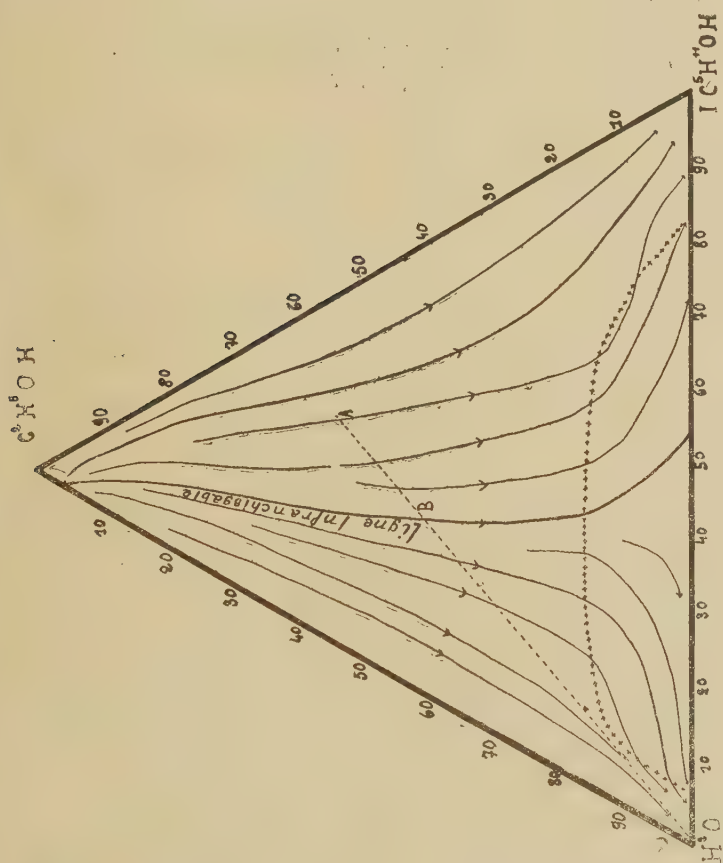


FIG. 52

Lignes de distillation

Nous avons ainsi obtenu, sur notre graphique, plus de trente portions de courbes: en les raccordant entre elles, nous avons pu, avec une précision suffisante, tracer l'allure générale des courbes de distillation dans tout le triangle.

Nous donnons ici le graphique que nous avons obtenu.

L'examen de ce graphique nous montre que toutes les lignes de distillation partent du point d'eutexie du mélange eau/alcool éthylique, pour aboutir à l'un ou l'autre des trois sommets du triangle. De ce point d'eutexie, part une ligne centrale qui passe par la zone critique de miscibilité, puis aboutit sur le côté eau/alcool isoamylique, en un point correspondant aux mélanges qui renferment 56 % d'alcool.

Tout liquide situé de part et d'autre de cette ligne émet à l'ébullition une vapeur dont la composition est plus voisine de cette ligne et du point d'eutexie que celle du mélange initial, et, à plus forte raison, que celle du résidu, qui s'éloigne de la ligne de partage et tend vers un sommet. Cette ligne est dite, par certains auteurs, la « ligne infranchissable ».

Si nous considérons maintenant la question au point de vue de la distillation des huiles de fûsels, qui est le but pratique de notre travail, nous voyons que la ligne infranchissable divise les huiles en deux groupes: celle dont la composition correspond à des mélanges situés à droite de la ligne, et qui donnent, par distillation, un résidu de plus en plus riche en alcool isoamylique; les huiles dont la composition correspond à des mélanges situés à gauche de la ligne, et qui donnent par distillation un résidu de plus en plus riche en eau. Enfin, les huiles dont la composition correspond à des mélanges situés sur la ligne infranchissable, nous donnent finalement un résidu privé d'alcool éthylique dont la composition correspond à 56 % d'alcool amylique et qui distille sans modification.

Donc, partant d'un mélange de composition connue, A, nous pourrons, en lui ajoutant de l'eau, amener sa composition en B, sur la ligne, de façon à obtenir, par distillation, un mélange dont tout l'alcool éthylique sera éliminé. Ou bien, suivant les cas, nous pourrons avoir intérêt à dessécher nos liquides en cours de distillation, ou bien avant de commencer la distillation. Tout dépend de la composition du mélange initial.

Nous allons étudier en détail quelques cas.

COMPLEMENT

RECTIFICATION DES HUILES DE FUSELS SYNTHETIQUES

A. — SUR LA DÉSHYDRATATION DES MÉLANGES ALCOOLIQUES

Le problème de la déshydratation rapide des mélanges hydroalcooliques est très important pour la distillerie, l'élimination préalable de l'eau des huiles de fûsels, si elle est possible, simplifiant le travail de rectification de ces huiles. Des études sur les procédés de déshydratation de l'alcool éthylique ont déjà été publiées par MM. Gay, Mion et Servigne (1). Un autre travail de MM. Gay et Massol, sur la déshydratation des mélanges d'alcool et d'essence a paru ensuite (2).

Cette dernière étude, en particulier, pose de façon définitive les données du problème de la déshydratation. Nous ne nous étendrons pas sur cette question et nous dirons seulement que ces chimistes ont montré tout l'intérêt des déshydratants solides, à cause de la rapidité de leur action, et que le carbonate de potasse semble être le sel le plus actif de tous ceux employés à cet effet.

Les propriétés déshydratantes du carbonate de potasse étaient bien connues déjà des alchimistes, et Raymond Lulle, au ^{xiii}^e siècle, utilisait ce sel pour préparer l'alcool

(1) M. M. GAY, etc. 3^e Congrès de Chimie industrielle, 1924.

(2) M. M. GAY, etc. 4^e Congrès de Chimie industrielle, 1925.

concentré. La première étude méthodique du système ternaire eau-alcool éthylique-carbonate, a été faite par M. de Bruyn (3), qui a signalé les différences notables des résultats que l'on peut obtenir au cours de deux expériences consécutives, mais sans donner une explication de ces différences.

Ainsi que le démontrent MM. Gay et Massol (1), ces différences proviennent de ce que le carbonate employé n'est pas identique dans chaque cas. Ces auteurs recommandent donc, au cours d'une série d'essais, d'employer toujours la même solution. Pour préparer cette solution, il faut calciner longuement le sel, et, par petites portions, pour en éliminer le bicarbonate, et n'employer que de l'eau distillée et bien bouillie ensuite. Ces auteurs ont étudié le système quaternaire eau-alcool-essence-carbonate de potasse et ont montré qu'il y a avantage à effectuer la déshydratation de l'alcool en présence de l'essence.

Nous nous sommes proposés d'étudier l'application de cette méthode aux huiles des fûsels, en assimilant, en première approximation, ces huiles à des mélanges d'eau, d'alcool éthylique et d'alcool isoamylique (principes constituants de ces huiles). Notre travail a été simplifié grâce à nos études antérieures de ces derniers mélanges.

Nous avons commencé par préparer une solution de carbonate de potasse, suivant la méthode indiquée par ces chimistes. Nous avons ensuite fait une série de mélanges d'alcool éthylique et d'alcool isoamylique rigoureusement anhydres tous les deux. Pour chaque mélange, nous avons pris sa densité, à 20°, avec notre picnomètre de Sprengel, qui nous donne la cinquième décimale. Nous avons ensuite enfermé chaque mélange, avec son volume environ de solution saturée de carbonate de potasse, dans une ampoule à décantation, bouchée à l'émeri, que nous avons

(3) DE BRUYN. *Zeits. f. Phys. Chem.*, t. 32, 1900, p. 66.

(1) *Loc. cit.*

abandonnée 24 heures dans un thermostat à 18°-20°, en agitant fortement de temps en temps. Dès les premières minutes, des cristaux de carbonate de potasse apparaissent à la limite des deux couches. On sépare ensuite la couche alcoolique et l'on prend sa densité D_{20} .

Soit A le point figuratif de la composition du mélange initial anhydre: l'intersection B de la droite A-H₂O avec la courbe d'isodensité D (courbe que nous avons établie au cours de nos études) nous donne graphiquement la composition du mélange final.

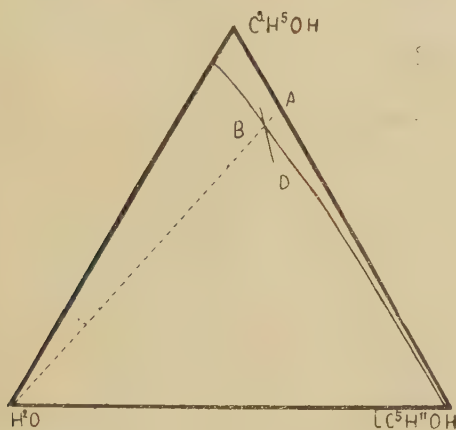


FIG. 53

Notre graphique étant construit à une échelle de 50 cm. pour le côté du triangle, nous voyons que nous pouvons évaluer des variations de 0,2 % dans la composition de nos mélanges.

Nous avons pu tracer ainsi la courbe de déshydratation ci-jointe.

D'autre part, nous pouvons considérer nos mélanges comme obtenus par l'addition d'alcool isoamylique anhydre à de l'alcool éthylique hydraté. Pour la commodité de la représentation, nous avons adopté, non le triangle équilatéral, mais le triangle isocèle, et un triangle tel que

le point représentatif de l'eau soit rejeté loin de la base $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}-\text{i}^1\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$.

Soit C le point représentatif d'un tel mélange, le titre de l'alcool hydraté correspondant sera donné par l'intersection γ de la droite $\text{i}^1\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$ prolongée avec le côté

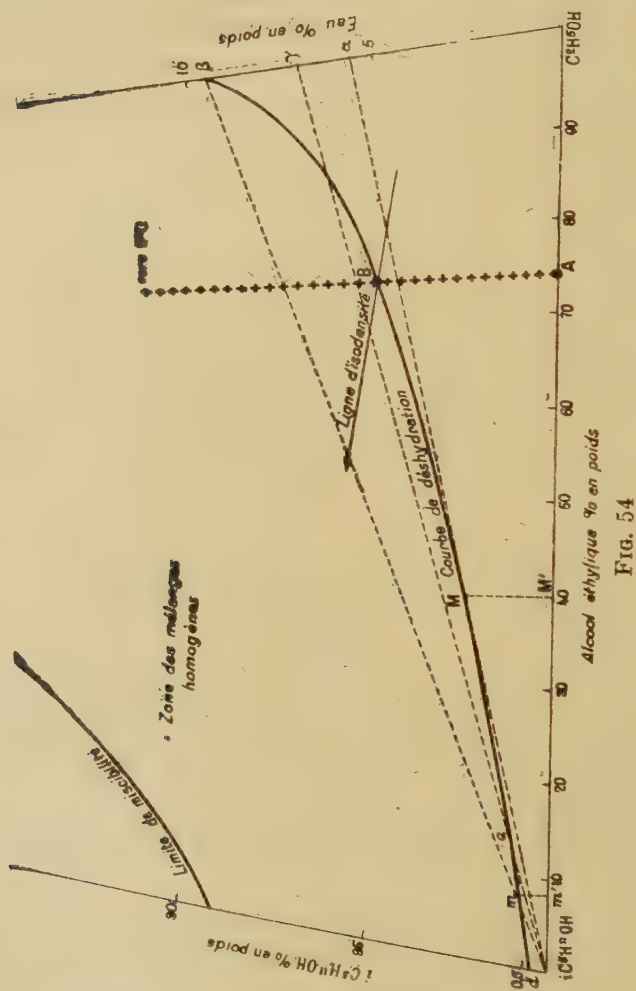


Fig. 54

$\text{H}^2\text{O} - \text{i}^1\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$. Notre graphique nous montre ainsi que le maximum de déshydratation de l'alcool correspond à

un mélange M, dérivant d'un mélange initial M', pour lequel la teneur:

$$\frac{\text{alcool isoamylique}}{\text{alc. isoamylique} + \text{alc. éthylique}} = 60 \%$$

TABLEAU

Mélange initial		Mélange final		
C ² H ⁵ OH	i. C ² H ⁵ OH	H ² O	C ² H ⁵ OH	i. C ² H ⁵ OH
en poids				
100,00	0,00	9,50	90,50	0,00
86,55	13,45	5,75	81,60	12,65
80,70	19,30	5,20	76,40	18,40
74,24	25,76	4,80	70,80	24,40
59,95	40,05	3,85	57,75	38,40
49,50	50,50	2,90	48,15	48,96
39,50	60,50	2,40	39,20	58,40
28,86	71,14	1,90	28,30	69,80
21,18	78,82	1,55	20,50	77,95
11,67	88,33	0,95	11,20	87,85
0,00	100,00	< 0,50	0,00	> 99,50

Inversement, au point maximum d'hydratation de l'alcool correspond un mélange m, dérivant d'un mélange binaire m', pour lequel le rapport:

$$\frac{\text{alcool isoamylique}}{\text{alc. isoamylique} + \text{alc. éthylique}} = 92 \%$$

Dans le tableau ci-joint, nous donnons quelques résultats expérimentaux.

B. — ETUDE DE QUELQUES MÉLANGES

Premier mélange

Nous partons de 300 gr. d'un liquide dont les constantes sont:

$$D_{20} = 0,886 \quad \text{et} \quad N_D^{20} = 1,3730$$

Ce qui correspond à une composition de:

H^2O	$= 40 \%$	ou en poids	140 gr.
$\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$	$= 33 \%$	— — —	115 gr.
$\text{C}^3\text{H}^7\text{OH}$	$= 27 \%$	— — —	34 gr.

Nous distillons ce mélange: les premières vapeurs se condensent à 80° , puis la température monte sans arrêt jusqu'à $94^\circ 5$, où elle se fixe: notre mélange est donc bien sur la ligne infranchissable.

Nous reprenons alors toute la masse liquide et nous la desséchons avec le carbonate de potasse. La couche alcoolique, séparée, pèse environ 220 gr. Nous la soumettons à la distillation fractionnée avec une bonne colonne.

Entre 80° et 84° , nous condensons 98 à 100 gr. d'un liquide dont les constantes sont:

$$D_{20} = 0,820 \quad \text{et} \quad N_{\frac{20}{D}} = 1,3670$$

Ce qui correspond à une composition de:

H^2O	$= 9 \%$	ou en poids	8 gr. 7
$\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$	$= 82 \%$	— — —	79 gr.
$\text{C}^3\text{H}^7\text{OH}$	$= 9 \%$	— — —	8 gr. 7

ensuite, la température des vapeurs s'élève assez vite: entre 85° et 125° , il passe 8 à 10 gr. de liquide.

De 125° à 120° , nous obtenons 90 gr. de liquide limpide dont les constantes sont:

$$D_{20} = 0,8180 \quad \text{et} \quad N_{\frac{20}{D}} = 1,4035$$

Sa composition est donc:

H^2O	$= 2 \%$	ou en poids	1 gr. 8
$\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$	$= 3 \%$	— — —	2 gr. 7
$\text{C}^3\text{H}^7\text{OH}$	$= 95 \%$	— — —	85 gr. 5

Il reste dans le ballon 4 à 5 gr. d'un résidu noir.

Donc, par une simple distillation et une dessiccation, nous avons isolé de notre mélange initial un liquide renfermant 90 % de l'alcool isoamylique primitif, et alcool pur à 95 %.

Avec des colonnes plus puissantes dans l'industrie, nous obtiendrions des rendements encore plus élevés.

Deuxième mélange

Nous partons de 770 gr. d'un liquide dont les constantes sont:

$$D_{20} = 0,854 \quad \text{et} \quad N \frac{20}{D} = 1,384$$

Ce qui correspond à:

H ² O	= 24 %	ou en poids	185 gr.
C ² H ⁵ OH	= 27 %	— — —	207 gr.
C ² H ⁵ OH	= 49 %	— — —	377 gr.

Nous commençons par distiller ce mélange:

a) De 82° à 85°, nous condensons un liquide dont les constantes sont:

$$D_{20} = 0,852 \quad \text{et} \quad N \frac{20}{D} = 1,370$$

Ce qui correspond à une composition de:

H ² O	= 22 %	ou en poids	40 gr.
C ² H ⁵ OH	= 61 %	— — —	112 gr.
C ² H ⁵ OH	= 17 %	— — —	31 gr.

b) De 85° à 90°, nous condensons 160 gr. de liquide limpide, mais le résidu dans le ballon est trouble.

Le distillat présente les constantes suivantes:

$$D_{20} = 0,875 \quad \text{et} \quad N \frac{20}{D} = 1,3725$$

Ce qui correspond à une composition de:

H ² O	= 32 %	ou en poids	51 gr.
C ² H ⁵ OH	= 44 %	— — —	70 gr.
C ² H ⁵ OH	= 24 %	— — —	38 gr.

c) De 90° à 93°, nous condensons 80 gr. d'un résidu trouble, nous le desséchons et il nous reste 30 à 35 gr. de liquide limpide dont les constantes sont:

$$D_{20} = 0,8153 \quad \text{et} \quad N \frac{20}{D} = 1,3915$$

Ce qui correspond à une composition de:

H ² O	= 4 %	— — —	1 gr. 2
C ² H ⁵ OH	= 27,5 %	— — —	8 gr. 25
C ² H ⁵ OH	= 68,5 %	— — —	20 gr. 5

d) Nous reprenons alors le résidu et nous le desséchons sur le carbonate de potasse. Nous séparons ainsi 310 gr. de liquide parfaitement clair, que nous distillons.

α) De 85° à 125°, il passe 20 à 30 gr. de liquide plus ou moins trouble.

β) De 125° à 130°, il passe 220 gr. de liquide dont les constantes sont:

$$D_{20} = 0,8178 \quad \text{et} \quad N_{\frac{20}{D}} = 1,4045$$

Ce qui correspond à une composition de:

$$\begin{array}{rcl} \text{H}^{\circ}\text{O} & = & 1,2 \% \text{ ou en poids } \quad 2 \text{ gr. } 6 \\ \text{C}^{\text{H}^{\circ}}\text{OH} & = & 0,5 \% \text{ — — — } \quad 1 \text{ gr. } 4 \\ \text{C}^{\text{H}^{\text{H}}}\text{OH} & = & 98,3 \% \text{ — — — } \quad 215 \text{ gr.} \end{array}$$

Donc, par la combinaison de la dessiccation et de la rectification, nous avons pu récupérer 65 % de notre alcool isoamylique, dans un état de pureté suffisant. Si nous reprenions les produits des premiers fractionnements, nous pourrions encore en retirer une partie de l'alcool isoamylique qu'ils renferment.

Si nous étions partis d'un mélange initial très riche en eau, nous aurions commencé par séparer à la distillation les parties qui passent au-dessus de 95 environ, nous aurions rectifié le distillat en abandonnant cette fois le résidu trop riche en eau. Nous n'avons pas étudié ce cas, car nous savons bien que, dans la pratique, les huiles de füsels renferment plus de 50 % d'alcool isoamylique.

CONCLUSIONS

Au cours de notre travail, nous avons été guidés, ainsi que nous l'avons dit en commençant, par un but pratique: nous avons voulu étudier les propriétés physiques des mélanges hydroalcooliques susceptibles de nous permettre, par la suite, l'analyse rapide des produits de distillation de ces mélanges, et, ultérieurement, des produits industriels.

Nous avons étudié d'abord la miscibilité des trois premiers alcools dits supérieurs, dans les solutions d'eau et d'alcool éthylique, puis la miscibilité des mélanges d'eau et de trois alcools.

Nous avons construit ensuite les courbes des variations, en fonction des concentrations, des densités, réfractions, contractions, réfringences de nos trois séries de mélanges, et, avec nos résultats, nous avons construit une première abaque.

Nous avons étudié ensuite les tensions superficielles et les propriétés diélectriques de nos mélanges, ce qui nous a permis de compléter notre abaque.

En possession de ces premiers résultats, nous avons pu aborder l'étude méthodique de l'ébullition isobare des

mélanges d'eau/alcool éthylique/alcool isoamylique « grossièrement assimilés à des huiles de fûsels industrielles », puis l'étude de la distillation de ces mêmes mélanges. Avec nos abaques, nous avons analysé les vapeurs isolées et construit les courbes de distillation de nos mélanges.

Nous avons étudié ensuite la déshydratation de nos mélanges (assimilés à des huiles de fûsels) et montré que, par l'emploi combiné de la distillation et de la déshydratation, en partant d'un mélange en proportions quelconques, on peut arriver à en extraire l'alcool isoamylique plus rapidement et à un degré de pureté plus grand que par les méthodes ordinaires. Nos travaux sont donc susceptibles d'une application industrielle: c'est le but que nous nous étions proposé au début de nos recherches.

Cette étude nous a permis, en même temps, de faire un certain nombre d'observations théoriques.

Tout d'abord, l'étude de chacune des propriétés considérées nous a apporté, dans le cas des mélanges de trois liquides séparés en deux phases, une confirmation et une généralisation du Principe de la Continuité des Fluides démontré mathématiquement par M. Gay et ses élèves dans le cas de deux constituants seulement. Pour toutes ces propriétés, en effet, la représentation, au moyen des graphiques triangulaires, des variations observées nous a permis de vérifier, sur la nappe représentative, l'existence d'un palier dans la zone critique, palier qui démontre bien la continuité.

L'étude des propriétés optiques et électriques nous a fourni une occasion de plus de constater que la loi de Lorentz et Lorenz, base de la théorie électromagnétique de la lumière, n'est pas du tout vérifiée dans le cas des mélanges liquides réfringents,

Notre travail nous a permis enfin un certain nombre d'observations, que nous comptons publier ultérieurement, au sujet des hyophèses proposées pour expliquer la constitution moléculaire des mélanges liquides partiellement miscibles, observations qui pourront apporter une contribution à l'étude de ces mélanges et des lois qui les régissent.

ERRATA

Page 93 : barrer *para*l.

Page 24, ligne 2, lire : alcool isoamylique [méthyl^{is} butanol^{is}].

Page 30, ligne 1 : lorsque nous nous déplaçons de α vers B...

» ligne 3: puis au point α' .

Page 46, ligne 4 : barrer le 10.

Page 47, ligne 13 : on a dressé le tableau des variations $\frac{dn}{dt}$

Page 48, ligne 16 : adopté pour l'indice de l'eau $N_{\frac{20}{D}}$

Fig. 24 : lire C³H¹¹OH.

Page 80 : ligne 20 à barrer.

Page 73 : formule $\frac{I_2}{I_1} = \text{tg. } \varphi = \frac{1}{2} K_{\varphi} f$

DEUXIEME THESI

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

*Tensions superficielles, en particulier celle des solutions
dites conjuguées.*

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 21 avril 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
C. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur
de l'Académie de Paris,
CHARLETY.

IMPRIMERIE
MARI-LAVIT
1, RUE DE SAUVAGES, 1
(FONT-DE-LATES)
MONTPELLIER

